

TETRAZOLIUM-N-AMINIDE
— SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN —
mit einem Beitrag zur Phenylcarbamylierung
von 1,2,4-Triazolium-Analoga

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Matthias Noreiks
aus Wolfsburg

1. Referent:	Univ.-Prof. Dr. D. Moderhack
2. Referent:	Univ.-Prof. Dr. C. Kunick
eingereicht am:	27.03.2006
mündliche Prüfung (Disputation) am:	22.06.2006

2006

Vorveröffentlichung der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung des Fachbereichs für Chemie und Pharmazie, vertreten durch Univ.-Prof. Dr. D. Moderhack, in folgendem Beitrag vorab veröffentlicht:

D. Moderhack und M. Noreiks: Tetrazolium *N*-Aminides, *Heterocycles* **63**, 2605 (2004).

Die vorliegende Dissertation entstand am Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter Anleitung von

Herrn Univ.-Prof. Dr. D. Moderhack,

dem ich für die Zuweisung des Themas, die intensive Betreuung und die zahlreichen Anregungen herzlich danke.

Herrn Univ.-Prof. Dr. C. Kunick

danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Synthese von Tetrazolium- <i>N</i> -aminiden	4
2.1.	Zugänglichkeit	4
2.2.	Ausgangstetrazole	7
2.3.	<i>N</i> -Aminotetrazolium-Salze	12
2.4.	Tetrazolium- <i>N</i> -aminide	15
2.4.1.	Zugang über <i>N</i> -Amido/Ureidotetrazolium-Salze	15
2.4.1.1.	Amidmethylierung	20
2.4.2.	Zugang über unsubstituierte Tetrazoliumaminide	21
3.	Eigenschaften von Tetrazolium- <i>N</i> -aminiden	26
3.1.	Allgemeines und Struktur	26
3.2.	Spektroskopische Eigenschaften	28
3.2.1.	IR	28
3.2.2.	UV	30
3.2.3.	¹ H-NMR	32
3.2.4.	¹³ C-NMR	33
3.2.5.	MS	34
3.3.	Säure-Base-Eigenschaften	35
3.4.	Hydrolyse	38
3.5.	Alkylierung	39
3.6.	Verhalten gegenüber Phenylisocyanat	41
4.	Phenylcarbamoylierung von 1,2,4-Triazolium- <i>N</i> -aminiden	43
4.1.	Literaturbefund	43
4.2.	Zur Struktur der Carbamoylierungsprodukte	44
4.3.	Geltungsbereich	47
4.3.1.	Bereitstellung des Untersuchungsmaterials	47
4.3.2.	Verhalten gegenüber Phenylisocyanat	50
4.3.2.1.	Azolium- <i>N</i> -aminide	50
4.3.2.2.	<i>N</i> -Aminoazolium-Salze	52

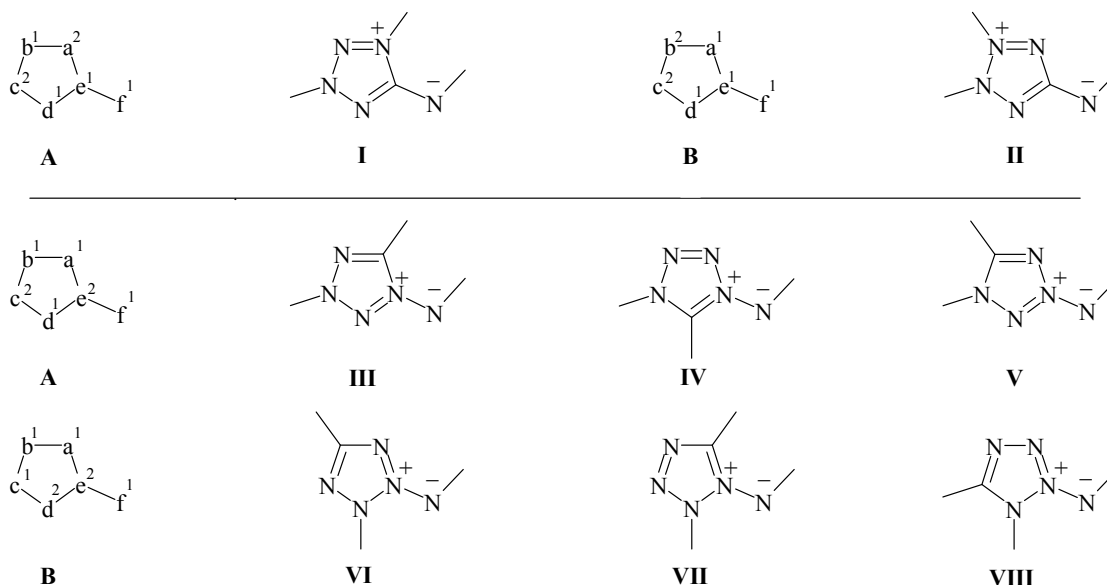
5.	Zusammenfassung	56
6.	Experimenteller Teil	59
6.1.	Allgemeines	59
6.2.	Versuche zu Kapitel 2	61
6.3.	Versuche zu Kapitel 3	84
6.4.	Versuche zu Kapitel 4	88
6.5.	Verbindungsverzeichnis zum Experimentellen Teil	100
7.	Literaturverzeichnis	101

1. Einleitung

Azolumaminide bilden gemeinsam mit zahlreichen Funktionsisosteren einen eigenen Abschnitt innerhalb der weitverzweigten Klasse sog. 'heterocyclischer mesomerer Betaine' ¹. Ihr Merkmal ist die kovalente Bindung zwischen anionischem Stickstoff und einem ungesättigten kationischen Fünfring. Je nach Verknüpfungsort erhält man *C*- oder *N*-Aminide ². Beide Reihen stellen 8 π -Systeme dar. Vertreter der ersten Art und ihre Verwandten wurden früher unter dem Begriff 'mesoionische Verbindungen' zusammengefasst ³. Die neuere Klassifizierung bevorzugt jedoch die obige Bezeichnung mit dem Zusatz 'konjugiert' sowie einer den Ringtypus beschreibenden Ergänzung, während sie für *N*-Aminide und deren funktionelle Analoga die Gruppenbezeichnung 'konjugierte heterocyclische *N*-Ylide und verwandte Verbindungen' (mit entsprechender Ergänzung) vorschlägt ¹. In Spezialübersichten begegnen *N*-Aminide jedoch als '*N*-Imine' ^{4,5}, zuweilen als '*N*-Imide' ⁶.

Sämtliche *C*- und *N*-Aminide können je zwei Grundtypen **A** und **B** ^{*)} mit unterschiedlicher Elektronenstruktur zugeordnet werden ^{1,3}; ihnen entsprechen im Fall der Tetrazolumaminide die Molekülgerüste **I** und **II** bzw. **III–V** und **VI–VIII**.

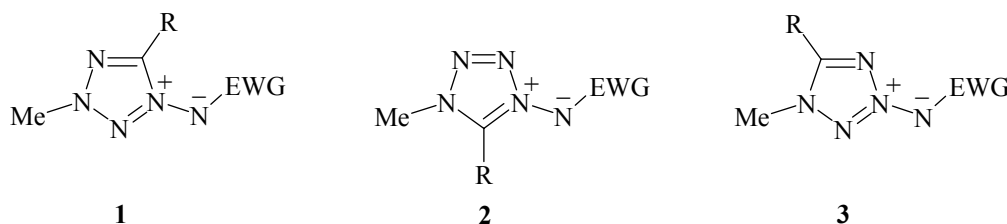
Schema 1



^{*)} Die Indizes in den Formeln **A** und **B** entsprechen dem Beitrag zum 8 π -Elektronen-System.

Während über Tetrazolium-*C*-aminide **I** und **II** wiederholt berichtet wurde^{3a,b,7,8}, sind entsprechende *N*-Aminide von anderer Seite noch nicht untersucht worden. Die vorliegende Arbeit nimmt sich dieser Aufgabe an. Sie befasst sich mit Vertretern des Typs **A**, d.h. den Grundstrukturen **III**, **IV** und **V**, und füllt damit jene Lücke, die seit der Erschließung der analogen *N*-Ylide⁹ und *N*-Oxide¹⁰ besteht. Derivate des Typs **B** (Reihe **VI–VIII**) sind dagegen nicht geplant: Die Synthese von Tetrazoliumringen mit einem 2,3-Substitutionsmuster wie in **VI** bedingt dort in der Regel Arylreste¹¹, während das für **VII**^{*)} und **VIII** erforderliche 1,2-Muster praktisch unzugänglich ist^{12, 13}. Von den Vertretern **III–V** sind im einzelnen solche Derivate vorgesehen, deren Ringkohlenstoff einen Methyl- oder Phenylrest trägt sowie nach Möglichkeit auch unsubstituiert ist. Der Aminidstickstoff soll, wie bei heteroaromatischen *N*-Aminiden üblich⁴⁻⁶, akzeptorsubstituiert sein, da Vertreter mit freier NH-Funktion nur ausnahmsweise beständig sind¹⁴. Diesen Vorgaben entsprechen die Zielstrukturen **1**, **2** und **3**.

Schema 2

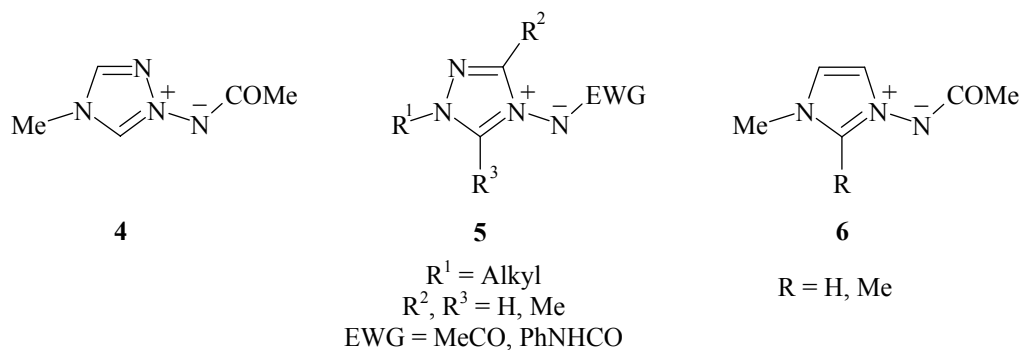


R = (H), Me, Ph
EWG = MeCO, PhCO, PhNHCO, PhSO₂

Neben der *Darstellung* derartiger Tetrazolium-*N*-aminide interessieren deren *physikochemische* Eigenschaften und *Reaktionsverhalten*. Hier gilt besonderes Augenmerk nicht nur dem internen Vergleich der Isomere **1–3**, sondern auch der Gegenüberstellung des Derivates **2** mit den Konstitutionsanaloga der 1,2,4-Triazol- und Imidazol-Reihe, und zwar Verbindungen wie **4**, **5** und **6** (Schema 3). Hierfür sind **4** sowie bestimmte *C*-Methyl-Vertreter von **5** (R¹ = Me, EWG = MeCO, PhNHCO) als bisher unbekannte Azolium-*N*-aminide zugänglich zu machen.

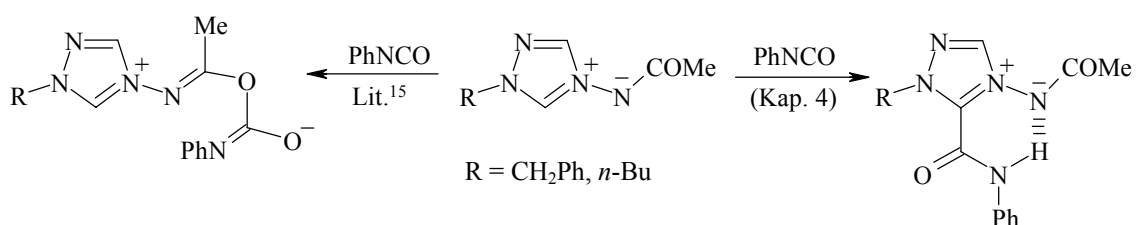
*) Bei der in Lit.⁶ einleitend erwähnten Grundstruktur **VII** handelt es sich lediglich um ein nicht realisiertes Demonstrationsobjekt.

Schema 3



Ein umfangreicheres Kapitel gilt der Reaktivität der Titelverbindungen sowie der Aminide **4–6** gegenüber Phenylisocyanat. Anlass ist die versuchte Verifizierung eines einschlägigen Literaturbefunds innerhalb der Stoffklasse **5** ($\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{EWG} = \text{MeCO}$)¹⁵. Hierbei ergab sich unerwartet eine für Azolium-*N*-aminide bisher nicht beschriebene Reaktion (Schema 4).

Schema 4



2. Synthese von Tetrazolium-*N*-aminiden

2.1. Zugänglichkeit

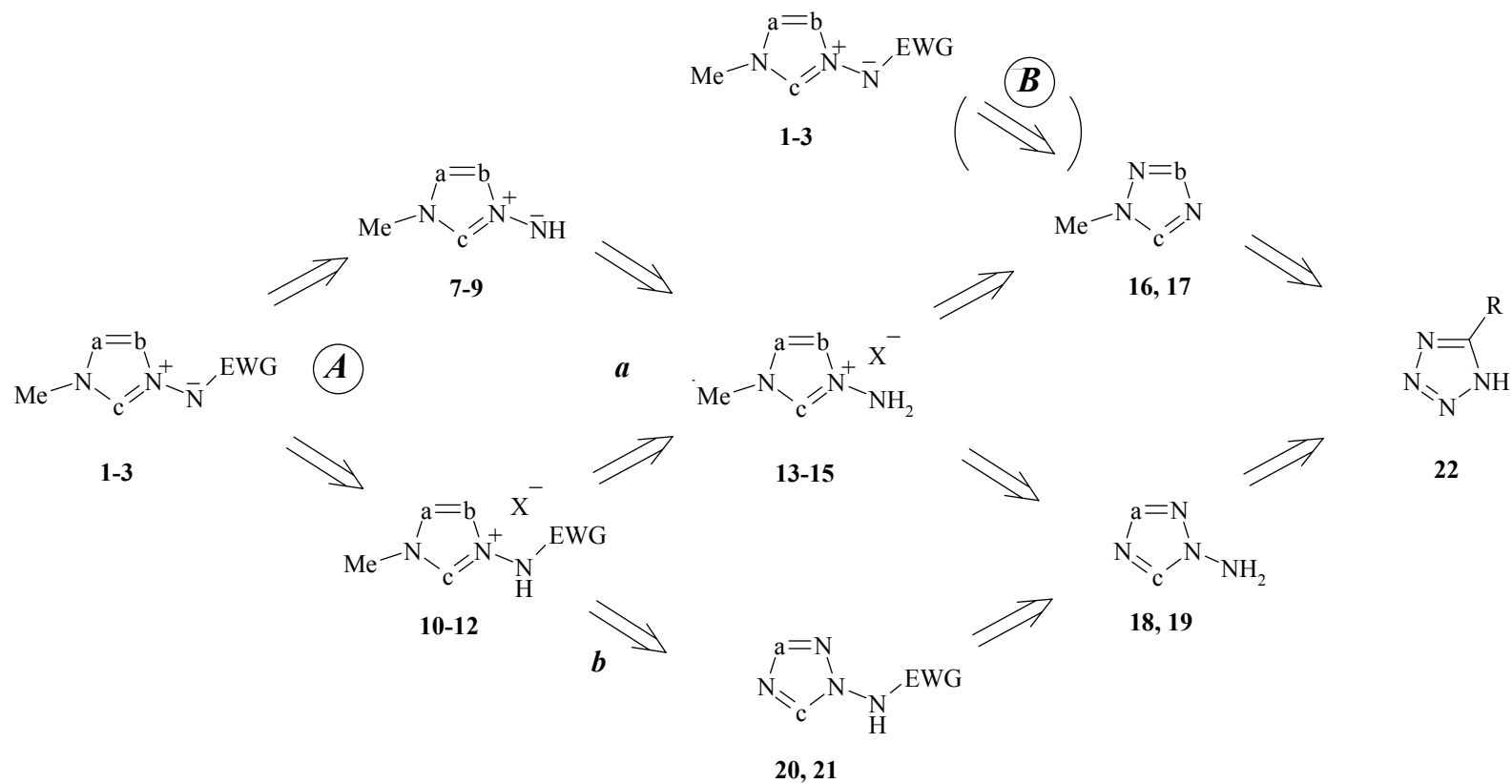
Die Darstellung von Tetrazolium-*N*-aminiden kann sich an den bekannten Synthesewegen für Verwandte dieses Verbindungstyps, insbesondere 1,2,4-Triazolium- (**5**)⁴⁻⁶ und Imidazolium-*N*-aminide (**6**)^{5,6}, orientieren. Hiernach gelangt man zu folgendem Plan (Schema 5):

Weg A: *Schrittweiser Aufbau der Aminidgruppierung* durch Seitenkettenumwandlung passend funktionalisierter Tetrazol(ium)-Derivate (sog. Salzmethode). Mehrere Möglichkeiten sind denkbar:

- (a) Deprotonierung der Aminotetrazolium-Salze **13–15** zu den intermediären Aminiden **7–9** und Einführung der Akzeptorgruppe *in situ* (auch umgekehrt: **13–15** → **10–12** → **1–3**, wobei der letzte Schritt der *N*-Ylid-Herstellung in Lit.^{9c-f} entspricht). Die notwendigen Quartärsalze **13–15** erscheinen darstellbar durch Aminierung von **16** und **17** oder Methylierung von **18** und **19**. Nach den Quaternierungsregeln für Tetrazole¹² sind von den 2*H*-Isomeren **16** und **19** aufgrund regiospezifischen Verhaltens die Salze **13** und **15** zu erwarten, während Umsetzung der 1*H*-Vertreter **17** und **18** zu den Produktgemischen **14/15** bzw. **13/14** führen dürfte. Da deren Trennbarkeit offen ist, sollen zur Sicherheit beide Quaternierungsverfahren angewandt werden (hierzu ausführlich S. 12, Schema 11). Als gemeinsame Vorstufe der Verbindungen **16** und **17** sowie **18** und **19** dient das *N*-unsubstituierte Tetrazol **22**.
- (b) Überführung der Aminotetrazole **18** und **19** in die Derivate **20** und **21**, darauf Ringquaternierung, in deren Verlauf aus **20** das Salzgemisch **10/11** und aus **21** das Salz **12** entstehen könnten. Die resultierenden Produkte werden weiter nach Variante (a) umgesetzt.

Weg B: *Direkte Einführung der Aminidfunktion* durch Reaktion der Methyltetrazole **16** und **17** mit einem akzeptorsubstituierten Nitren (erzeugt aus dem betreffenden Azid). Dabei sollte im ersten Fall das Aminid **1** entstehen, während im zweiten ein Gemisch der Verbindungen **2** und **3** zu erwarten ist.

Schema 5



1, 7, 10, 13: a = N, b = CR, c = N
 2, 8, 11, 14: a = N, b = N, c = CR
 3, 9, 12, 15: a = CR, b = N, c = N

16: b = CR, c = N
 17: b = N, c = CR

18, 20: a = N, c = CR
 19, 21: a = CR, c = N

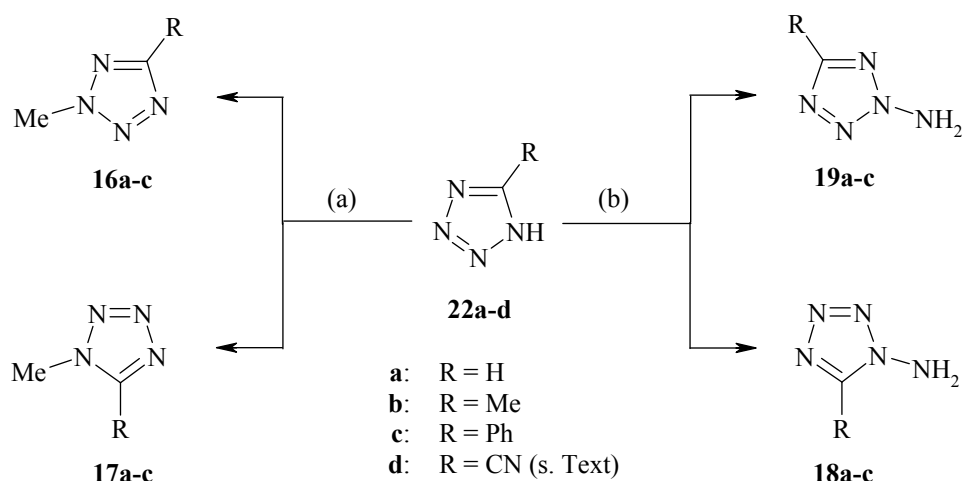
R, EWG : s. Schema 2

Bedingt durch die relativ geringe Nucleophilie der Methyltetrazole, insbesondere des *2H*-Vertreter (16), sowie wegen möglicher Reversibilität der Reaktion unter den Bedingungen der Nitrenerzeugung (vgl. Lit.¹⁶) erscheint das Verfahren B weniger geeignet. Daher soll in der vorliegenden Arbeit ausschließlich der Weg A angewandt werden. Hier wiederum verspricht die Funktionalisierung der Tetrazoliumsalze 13–15 (a) den umfassenderen Erfolg, während der generelle Nutzen des Weges über die Derivate 20/21 an die Trennbarkeit des Produktgemisches aus 20 gebunden ist.

2.2. Ausgangstetrazole

Gemäß dem Retrosyntheschema werden zur Herstellung der *N*-Aminide **1–3** zunächst die (substituierten) Methyltetrazole **16** und **17** sowie die Aminotetrazole **18** und **19** benötigt. Sämtliche Derivate sind literaturbekannt (Verbindung **19b** erst seit kurzer Zeit¹⁷) und nach Standardverfahren zugänglich¹⁸: die *1H*-Tetrazole **17** und **18** durch (i) Cyclisierung geeignet funktionalisierter Vorstufen oder (ii) Methylierung bzw. Aminierung *N*-unsubstituierter Ringe (**22**); die *2H*-Tetrazole **16** und **19**, für die ein direkter Weg fehlt, nur nach (ii). Um im vorliegenden Fall mit *einer* Methode auszukommen, wählte man den Syntheseweg nach (ii) und trennte die Isomeren chromatographisch (Schema 6). Dabei wurde zur Gewinnung größerer Mengen von **16a** zusätzlich das Nitril **22d** verwendet, dessen elektronenziehende (später entfernbare) Funktion den Eintritt der Methylgruppe vermehrt nach N(2) lenkt¹⁹.

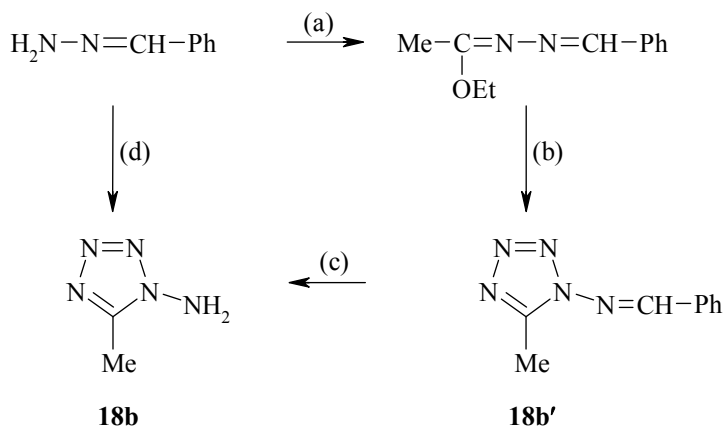
Schema 6



Reagenzien: a) CH_2N_2 [für **16a/17a** aus **22a**^{9c}], $\text{MeI}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ [für **16a/17a** aus **22d**¹⁹], $(\text{MeO})_2\text{SO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ [für **16b/17b**²⁰, **16c/17c**²¹]; b) $\text{HO}_3\text{SONH}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ [für **18a,c/19a,c**²², **18b/19b**¹⁷]

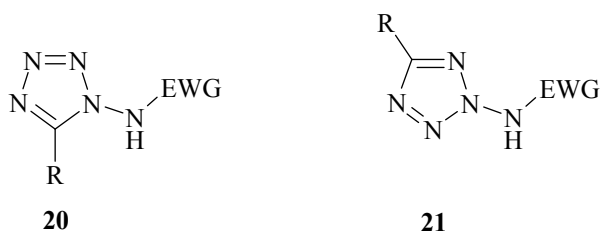
Lediglich ergänzend wurde geprüft, ob ein zur Verbesserung der bekannten Direktsynthese von **18a**²³ publiziertes Eintopfverfahren²⁴ auch Vorteile bei der Herstellung des bisher mehrstufig bereiteten Methylanalogons **18b**²⁵ bietet (Schema 7). Wie mehrere Versuche ergaben, wird die Leistungsfähigkeit der Literaturmethode²⁵ nicht erreicht.

Schema 7



Reagenzien: a) $\text{MeC}(\text{OEt})_3$; b) $\text{NaN}_3 / \text{AcOH}$; c) HCl – [(a)-(c) s. Lit.²⁵];
d) Stufen (a)-(c) ohne Isolierung

Die eingangs erwähnte Variante (b) zur Synthese der Tetrazolium-*N*-aminide **1–3** über die Salze **10–12** erfordert die Funktionalisierung der Aminotetrazole **18** und **19** zu den Derivaten **20** und **21**. Entsprechende Umwandlungen sind bisher nur aus der 1*H*-Reihe bekannt und zwar vom Vertreter **18a**, der mit Phenylisocyanat sowie Tosylchlorid derivatisiert wurde (\rightarrow **20**: $\text{R} = \text{H}$; $\text{EWG} = \text{PhNHCO}$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$)²³. Die Herstellung der unten aufgelisteten Derivate **20** und **21** dient somit der weiteren Kenntnis der Reaktivität von *N*-Aminotetrazolen. Zur vorgesehenen Verwendung sei ergänzt, dass **20** und **21** auch für die Untersuchung einer Nebenreaktion benötigt werden, welche im Zuge der Aminidgewinnung beobachtet wurde (s. S. 18).

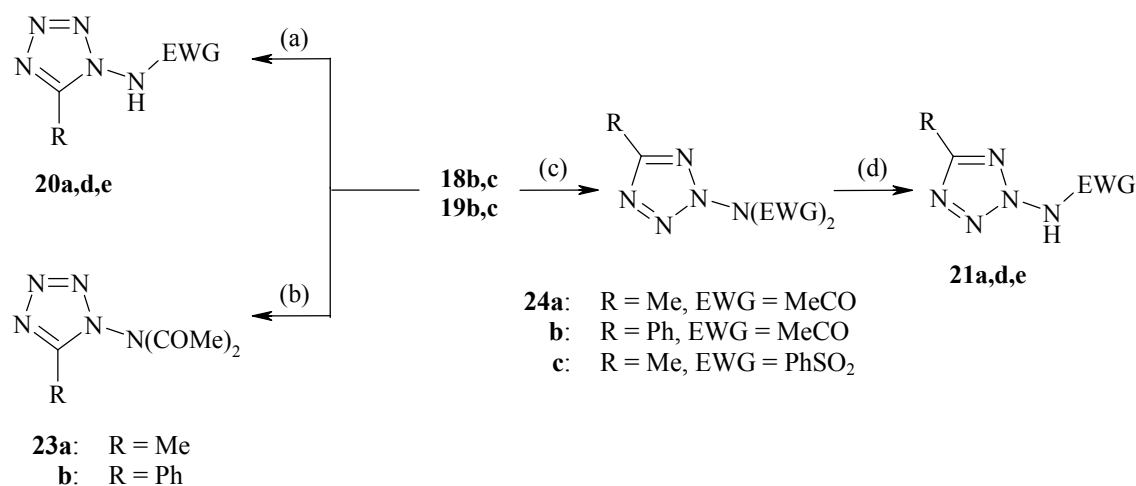


- 20, 21a:** $\text{R} = \text{Me}$, $\text{EWG} = \text{MeCO}$
b: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{EWG} = \text{PhCO}$
c: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{EWG} = \text{PhNHCO}$
d: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{EWG} = \text{PhSO}_2$
e: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{EWG} = \text{MeCO}$
f: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{EWG} = \text{PhCO}$
g: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{EWG} = \text{PhNHCO}$

Der Zugang zu den Acetamiden **20a,e** gelang in Anlehnung an Lit.¹⁵ durch Reaktion der Aminotetrazole **18b,c** mit Acetanhydrid in Essigsäure (Schema 8). Dabei erwies sich der 5-Phenylvertreter **18c** als reaktionsträger, denn die Umsetzung ist unvollständig und bei Verlängerung der Reaktionszeit überdies von Zersetzung begleitet. In Acetanhydrid als Solvens reagiert **18b** übrigens entsprechend dem schon früher beschriebenen Verhalten des 5-Phenyltetrazols **18c**²⁶ zum Diacetamid **23a**.

Im Gegensatz zu den 1*H*-Vertretern **20a,e** erfolgt die Bildung der 2*H*-Isomere **21a,e** nach obiger Methode aus **19b,c** allenfalls in Spuren. Jedoch gelang der Zugang mit Acetylchlorid in Gegenwart von Triethylamin. Interessanterweise resultiert bei Einsatz äquimolarer Mengen von Edukt und Reagenz jeweils ein nicht trennbares Gemisch aus mono- und diacetylierter Verbindung sowie dem Ausgangstetrazol. Wegen der ausgeprägten Tendenz zur Aufnahme einer zweiten Acetylgruppe besteht ein präparativ befriedigender Zugang zu **21a,e** daher in der erschöpfenden Funktionalisierung zu **24a,b**, gefolgt von alkalischer Hydrolyse, bei der der zweite Acetylrest wieder entfernt wird.

Schema 8



Reagenzien und Bedingungen: a) Ac₂O/AcOH, 120 °C, 4 h bzw. PhSO₂Cl/Pyridin, 115 °C, 4 h;
 b) Ac₂O, 140 °C, 4 h; c) AcCl bzw. PhSO₂Cl/Et₃N, Et₂O, 20 °C, 1 h; d) 2 N KOH, 80 °C, 2 h (für **21d**: 4 h)

Versuche zur Herstellung der Sulfonamide **20d** und **21d** mit Benzolsulfonylchlorid in Anlehnung an Synthesen entsprechender 1,2,4-Triazol-Derivate^{27a} in Nitromethan als Lösungsmittel waren erfolglos. Einsatz von Pyridin als Solvens führte zu einem Teiler-

Die Acylierung der Tetrazole **18b,c** mit Benzoylchlorid gelang glatt bei Verwendung von Pyridin als Solvens. Hierbei muss der Ansatz im Fall **18c** mehrere Stunden zum Rückfluss erwärmt werden, wohingegen **18b** innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur vollständig zum Benzamid **20b** umgesetzt wird (Schema 9). Die Derivate **19b,c** reagieren unter den voranstehenden Bedingungen nicht. Erfolg hatte man bei Anwendung des Verfahrens mit Triethylamin in Diethylether. Dabei resultierte ein Gemisch der Derivate **21** und **25** sowie von Ausgangsmaterial. Aus diesem Grund wurde zunächst mit überschüssigem Reagenz zu Verbindung **25** umgesetzt und anschließend zu den Zieltetrazolen **21b,f** hydrolysiert (vgl. S. 9). Die Identifizierung der Isoimide **25a,b** erfolgte anhand der ¹³C-NMR-Daten analoger Beispiele der 1,2,3-Triazol-Reihe²⁸ (vermehrte Anzahl der Signale der Seitenkette sowie charakteristische Lage für Imido- und Carbonylkohlenstoff). Dementsprechend liefert das Produkt **25c** der Umsetzung von **19c** mit 4-Toluoylchlorid zwei Signale für die Methylgruppe.

20b,f

18b,c
19b,c

25a,b

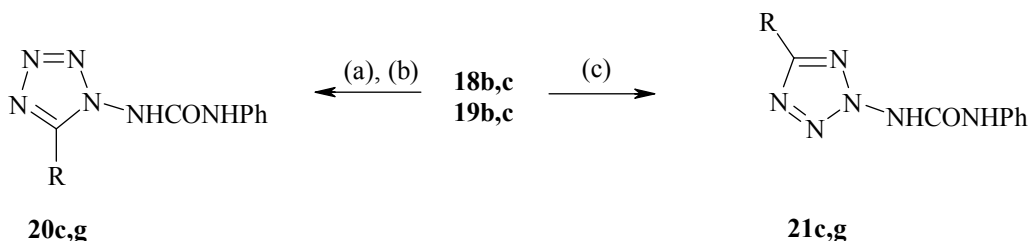
21b,f

25a: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}$
b: $R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Ph}$
c: $R^1 = \text{Ph}; R^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$

Reagenzien und Bedingungen: a) für **20b**: PhCOCl/Pyridin, 20 °C, 1 h; b) für **20f**: PhCOCl/Pyridin 115 °C, 6 h); c) PhCOCl bzw. 4-MeC₆H₄COCl/Et₃N, 20 °C, 1 h; d) 2 N KOH, 80 °C, 4 h

Bei der Umsetzung der Aminotetrazole **18b,c** und **19b,c** mit Phenylisocyanat zeigte sich folgendes Bild: Die Carbamoylierung von **18b** zum Harnstoff **20c** gelang glatt in Dichlormethan innerhalb einer Stunde bei 20 °C ^{*)}. Die isomere 5-Methylverbindung **19b** reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Bei Einsatz von Pyridin als Lösungsmittel bildet sich das Tetrazol **21c** jedoch relativ leicht. Die 5-Phenyltetrazole **18c** und **19c** sind reaktionsträger: Die Funktionalisierung zum Derivat **20g**, die wegen der schlechten Löslichkeit von **18c** in Pyridin durchgeführt wurde, erfolgte nach mehrstündigem Erwärmen. Das Tetrazol **19c** reagiert bereits im gleichen Lösungsmittel bei 20 °C, jedoch muss die Reaktionszeit gegenüber zur Synthese von **20c** verdoppelt werden.

Schema 10



Substituentenschlüssel: **18, 19** s. S. 7; **20, 21** s. S. 8

Reagenzien und Bedingungen: a) für **20c**: PhNCO, CH₂Cl₂, 20 °C, 1 h; b) für **20g**: PhNCO, Pyridin, 115 °C, 6 h); c) PhNCO, Pyridin, 20 °C, 1–2 h

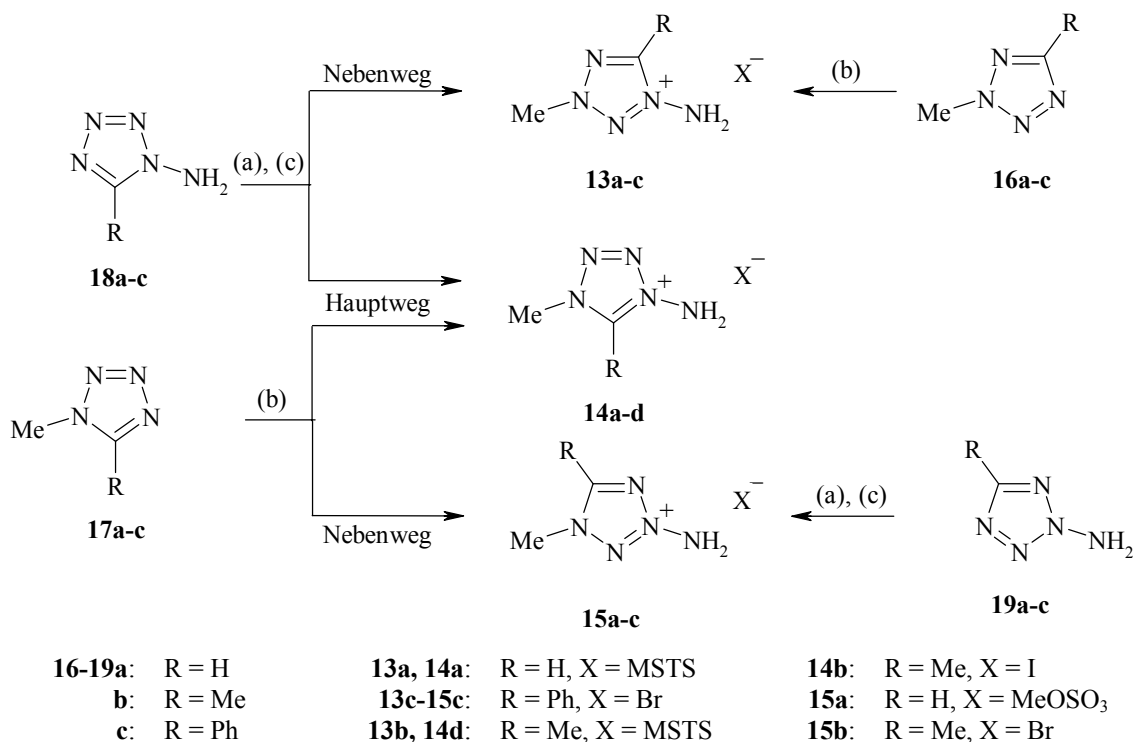
Vergleicht man die geschilderten Funktionalisierungen der 1*H*- (**18**) und 2*H*-Reihe (**19**) abschließend, erkennt man wiederholt den bekannten stärkeren Elektronen zug seitens des 2*H*-Tetrazol-2-yl-Restes²⁹. Er bewirkt u.a. die bemerkenswert leichte Zweifachacylierung von **19** in Gegenwart von Triethylamin (→ **24, 25**), denn die sekundäre Amidfunktion der entsprechenden Monoverbindung **21** wird bereits durch schwache Basen deprotoniert.

^{*)} Für eine entsprechende Umsetzung von 4*H*-1,2,4-Triazol-4-amin sind energischere Bedingungen notwendig ^{27b}.

2.3. *N*-Aminotetrazolium-Salze³⁰

Die Synthese der Salze **13–15** aus den Tetrazolen **16–19** durch Quaternierung erfordert wegen der geringen Substratnucleophilie starke Elektrophile, besonders im Fall der *2H*-Derivate **16** und **19** (vgl. Lit.^{9c} und dort zitierte Arbeiten). Als Alkylierungsmittel wird nach orientierenden Versuchen mit Methyljodid Dimethylsulfat verwendet, während Aminierungsversuche mit dem in der Azolreihe – namentlich bei Imidazolen, Pyrazolen und 1,3-Thiazolen⁶ – mehrfach angewandten sehr reaktiven *O*-Mesitylsulfonylhydroxylamin (MSH) durchgeführt werden. Entsprechend dem Syntheseplan liefern die *1H*-Verbindungen **17** und **18** als ambidente Nucleophile hierbei Produktgemische, und zwar mit dem 1,4,5-trisubstituierten Salz **14** als jeweiliger Hauptkomponente; die *2H*-Isomere **16** / **19** reagieren dagegen regiospezifisch zu **13** bzw. **15** (vgl. Lit.¹²) (Schema 11). Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:

Schema 11



MSTS = 2,4,6-Me₃C₆H₂SO₃

Reagenzien und Bedingungen: a) (MeO)₂SO₂, 20 °C, 24 h (für **13c**, **14c**: 5d); b) MSH, 20 °C, 24 h; c) Anionenaustauscherharz/NaBr, KI (außer für **15a**)

Die Darstellung der Tetrazoliumsalze aus den 1*H*-Verbindungen **18a,b** sowie den 2*H*-Tetrazolen **19a,b** mit Dimethylsulfat gelang bei 20 °C innerhalb von 24 Stunden ^{*)}. Im Fall der weniger nucleophilen und schlecht löslichen Vertreter **18c** und **19c** verlängerte sich die Quaternierungszeit auf 120 Stunden. Mit einem anschließend durchgeführten Anionenaustausch konnten die öligen Methylsulfate in die gut kristallisierenden und beständigen Bromide übergeführt werden. Bei Verbindung **14b** wurde Iodid als Anion benutzt, da das betreffende Bromid hygroskopisch ist. Während die Derivate **19a-c** isomerenreine Salze ergeben, entstehen bei der Methylierung der 1*H*-Tetrazole **18a-c** entsprechende Gemische aus **13** und **14**. Deren Verhältnis (Tab. 1) kann mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden, da die Protonen von N(2)-ständigen Methylgruppen im Vergleich zu denen an N(1) bei tieferem Feld in Resonanz treten ^{12b,c}. Im Fall des Gemisches **13c**/**14c** gelang der Zugang zu beiden Isomeren durch fraktionierende Kristallisation, da der Anteil an **13c** durch den Einfluss der Phenylgruppe erhöht ist. Ansonsten konnte ausschließlich das Hauptprodukt **14a** bzw. **14b** isoliert werden.

Tabelle 1. Isomerenverhältnis nach Methylierung von **18**
bzw. Aminierung von **17**

18	13	14	15	17
a	1	3		
b	1	5½		
c	1	2		
		6	1	a
		12	1	b
		36	1	c

Die Aminierung von **16** und **17** mit MSH erfolgte aufgrund der niedrigen Nucleophilie der Tetrazole im Gegensatz zur Methylierung weniger leicht. Als günstigste Reaktionsbedingung erwies sich das 24stündige Stehenlassen einer Lösung der Komponenten in Dichlormethan. Versuche bei erhöhter Temperatur, mit anderen Lösungsmitteln (Chloroform oder Acetonitril), die Veränderung des Reagenz/Edukt-Verhältnisses oder die wiederholte Zufuhr von Aminierungsreagenz brachten keine Verbesserung.

^{*)} Bei der Orientierungshalber durchgeführten Umsetzung von **18b** mit Methyljodid wurde eine deutlich erhöhte Reaktionszeit (72 Stunden) beobachtet. Dies deckt sich mit dem kürzlich in Lit.¹⁷ beschriebenen Zeitbedarf für die Quaternierung von **18b** und **19b**; die relativ hohen Ausbeuten an **14b** und **15b** (X = I statt Br) deuten auf Arbeiten unter Druck hin. — Weniger langsam (innerhalb 6 Stunden) erfolgte dagegen die Alkylierung von **18b** mit Benzylbromid zu **14b'** (N-CH₂Ph statt N-Me, X = Br).

Die Umsetzungsrate der 1*H*-Tetrazole **17a-c** mit MSH lag bei 30 (**17a**), 66 (**17b**) und 36% (**17c**). Es resultierten Isomerengemische **14/15**, in denen der Anteil der 1,4,5-substituierten Salze **14** jedoch wesentlich höher ist als nach der Methylierung von **18** (Tab. 1). Eine Isolierung der Salze **14a** und **14d** gelang durch fraktionierende Kristallisation. Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgte wie oben ¹H-NMR-spektroskopisch, da sowohl die Protonen der Amino- als auch, wie sich zeigte, die Protonen der *N*-ständigen Methylgruppe von **15a-c** im Vergleich zu **14a-c** im tieferen Feld absorbieren. Entsprechend der schwächeren Nucleophilie der 2*H*-Verbindungen **16** blieb deren Umsetzungsgrad unter den Ergebnissen mit **17**: 15 (**16a**), 43 (**16b**) und 13% (**16c**). Daher konnte nur das Salz **13b** isoliert werden. Der Unterschied in der Reaktivität von **16b** wie auch **17b** gegenüber **16a/17a** und **16c/17c** ist auf den aktivierenden Einfluss der 5-ständigen Methylgruppe zurückzuführen (vgl. Lit.^{9c}).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit Ausnahme von **13a** alle geplanten Aminosalze **13–15** durch die Kombination der beiden Quaternierungsverfahren zugänglich sind, wie aus folgender Tabelle deutlich wird:

Tabelle 2. Präparativer Zugang zu den Tetrazoliumsalzen **13-15**

	durch Aminierung von						durch Methylierung von					
	16a	b	c	17a	b	c	18a	b	c	19a	b	c
13a	(–)						(–)					
b		+						(–)				
c			(–)						+			
14a				+			(–)					
b					+ ^{a)}			+				
c						(–)			+			
15a				(–)						+		
b					(–)						+	
c						(–)						+

^{a)} Aminierung von **17b**: **14d** statt **14b**.

2.4. Tetrazolium-*N*-aminide

Wie auf S. 6 im einzelnen erörtert, soll der Zugang zu den Titelverbindungen **1–3** über den Weg A erfolgen (Schema 5). Zwei Varianten umfassend, verläuft er entweder über die unsubstituierten Aminide **7–9** oder die Amido/Ureidotetrazolium-Salze **10–12**. Hierbei entspricht der letztgenannte Strukturtyp formal dem Edukt der klassischen Ylid-Synthese nach Kröhnke. Nachstehend werden beide Verfahren verglichen (dort zit. Lit. an Stelle bzw. in Ergänzung der Übersichten^{4–6}).

2.4.1. Zugang über *N*-Amido/Ureidotetrazolium-Salze

Dem Retrosyntheschema auf S. 5 folgend, sind sowohl die bereits im Vorfeld acylierten Amine **20** und **21** als auch die Aminotetrazolium-Salze **13–15** umzusetzen (Startreaktionen i und ii) und die gemeinsamen Produkte **10–12** zu deprotonieren. Formale Parallelen zu (i) liefert die 1,2,4-Triazol-Reihe, Vorbilder für (ii) findet man im Imidazol- und Triazolbereich (Näheres s. u.). Zu beachten ist, dass Isolierbarkeit von **10–12** keine grundsätzliche Bedingung für das Erreichen des Hauptziels **1–3** darstellt.

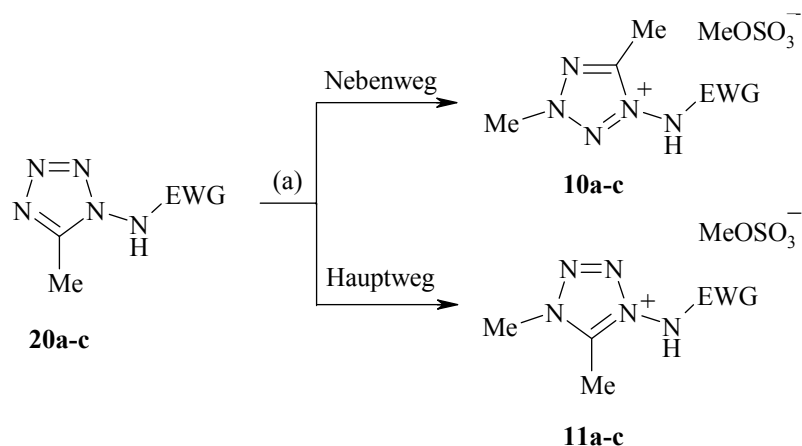
(i) Die folgenden orientierenden Untersuchungen erstrecken sich auf die Verbindungen **20a–c** und **21a–c**. Zur Bildung der Salze ist Dimethylsulfat erforderlich, da die (schon bei **16–19** schwache) Nucleophilie des Tetrazolkerns wegen der Akzeptorgruppen weiter herabgesetzt ist^{*)}. In der Tat wird die geringere Reaktivität an zweierlei deutlich: Zur Quaternierung von **20a–c** benötigt man verlängerte Reaktionszeiten (72 gegenüber 24 Stunden bei **18a,b** und **19a,b**)^{**)}, und bei Ausdehnung der Versuche auf die 2*H*-Derivate **21a–c** beobachtet man unter gleichen Bedingungen überhaupt keine Umsetzung. Auch Verdopplung der Reaktionszeit brachte keinen Erfolg.

^{*)} Ein Versuch mit Methyljodid in Anlehnung an die Quaternierung entsprechender 1,2,4-Triazol-Derivate^{15,27} schlug fehl.

^{**)} Bei einer ergänzend durchgeführten Quaternierung des Derivats **20g** wurde unter den beschriebenen Bedingungen lediglich eine geringe Umsetzung beobachtet, was in dem die Nucleophilie schwächenden Einfluss des 5-Phenyl-Substituenten begründet liegt.

Während damit der Zugang zu den Aminiden **3** entfällt, sollten die Möglichkeiten für **1** und **2** untersucht werden. Wie erwartet, entstanden aus den Verbindungen **20** Salzgemische, die bei **a** ca. 80%, bei **b** und **c** ca. 85% des Isomers **11** enthalten (Schema 12).

Schema 12



10, 11, 20	EWG
a	MeCO
b	PhCO
c	PhNHCO

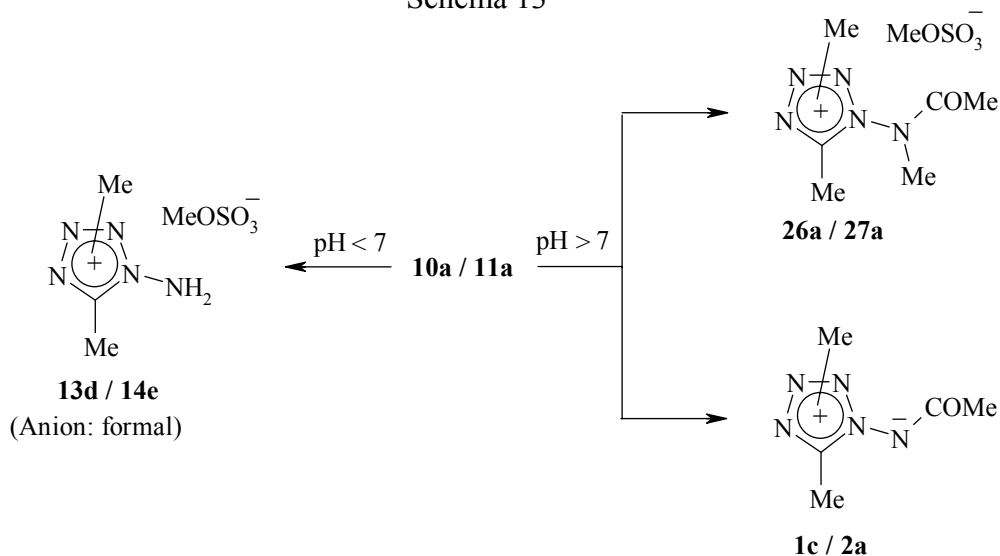
Reagenzien und Bedingungen: a) (MeO)₂SO₂, 20 °C, 72 h

Zunächst wurde am Beispiel der Vertreter **a** und **b** versucht, die Amidosalze **10** und **11** zu isolieren und zwar nach vorangehender Überführung in die entsprechenden Bromide (vgl. S. 13). Die erforderliche wässrige Aufarbeitung der beiden Quaternierungsansätze wirkte sich jedoch – anders als bei **13–15** – zum Teil ungünstig aus. Im Fall **10a** / **11a** wurde folgendes beobachtet. Durch die notwendige Entfernung von unverbrauchtem Reagenz mit Ether und Wasser gelangen die Produkte in saures Medium ^{*)}, wodurch in erheblichem Umfang hydrolytische Abspaltung der Acetylgruppe eintritt (→ **13d**, **14e**). Arbeitet man zur Vermeidung dieser Störung alkalisch auf, um direkt das Aminidgemisch **1c** / **2a** zu erhalten, können Reagenzreste Seitenkettenmethylierung zu **26a** / **27a** bewirken (Schema 13) ^{**)} .

^{*)} Als Protonenquelle kommen sowohl Hydrolyse des Reagenzes als auch die saure Amidofunktion des Produktgemischs **10a** / **11a** in Frage (vgl. S. 35 f.: pK_s-Werte).

^{**)} Umfangreichere Untersuchungen zur Methylierung des Aminidstickstoffs von **1**, **2** und ebenso von **3** (→ **28**) werden gesondert auf S. 39 f. beschrieben.

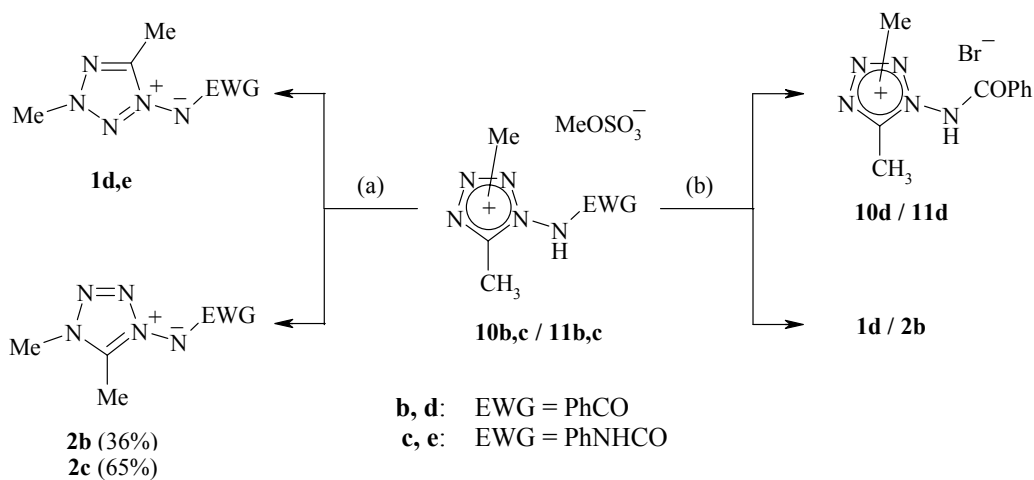
Schema 13



Bedingungen: s. Text; Struktur **1**, **2** sowie **26**, **27** s. S. 22 bzw. S. 40

Im Fall **10b** / **11b** traten derartige Hemmnisse nicht auf, doch bildeten sich während des Ionenaustauschs außer dem gewünschten Salzgemisch **10d** / **11d** bereits die betreffenden Aminide **1d** und **2b** (Schema 14). Diesen Effekt³¹ nutzend, könnte man – unter Verzicht auf **10d** / **11d** – das Austauscherharz in der OH-Form auf alkoholische Lösungen von **10b** / **11b** einwirken lassen (in Anlehnung an Lit.³²). Da jedoch die Produkte **1d** und **2b** kaum wasserlöslich sind, ist es einfacher, sie aus der Lösung von **10b** / **11b** mit Kaliumcarbonat direkt auszufällen.

Schema 14

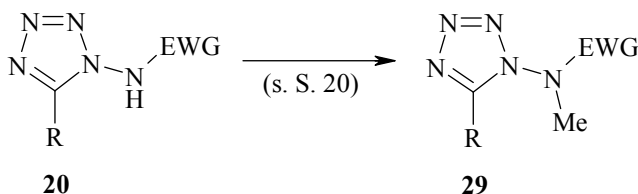


Reagenzien und Bedingungen: a) K_2CO_3 , H_2O ; b) Anionenaustauscherharz / NaBr

Dem Beispiel folgend, erzeugte man die Harnstoffvertreter **1e** und **2c** durch Alkalisieren der wässrigen Salzlösung von **10c**/**11c** ebenso leicht. Aus den beiden so erhaltenen Isomerengemischen **1d**/**2b** und **1e**/**2c** wurde die jeweilige Hauptkomponente **2b** und **2c** durch Kristallisation erhalten. Die Verbindungen **1d** und **1e** ließen sich wegen des ungünstigen Isomerenverhältnisses (s. oben) nicht fassen.

Die Resultate zeigen, dass sich die Tetrazole **20** und **21** zur Aminidgewinnung nur begrenzt eignen; an Stelle der drei vorgesehenen Klassen **1–3** kann lediglich der Typ **2** erhalten werden. Hinzu kommt folgender Nachteil: Die Quaternierung von **20** wird mit großem Reagenzüberschuss durchgeführt und verläuft, wie oben erwähnt, sehr langsam. Es besteht Gefahr, die Umsetzung zu früh zu beenden. Ist Alkalicarbonat anwesend, reagiert unverbrauchtes Edukt mit Dimethylsulfat relativ rasch an der Seitenkette statt am Ring, und man isoliert als Nebenprodukt die Verbindung **29** (Schema 15). Eine unter vergleichbaren Bedingungen ablaufende Amidalkylierung ist von der Imidazolreihe³³ her bekannt, für Tetrazole jedoch noch nicht beschrieben worden. Sie wird daher im weiteren Verlauf getrennt untersucht (s. S. 20).

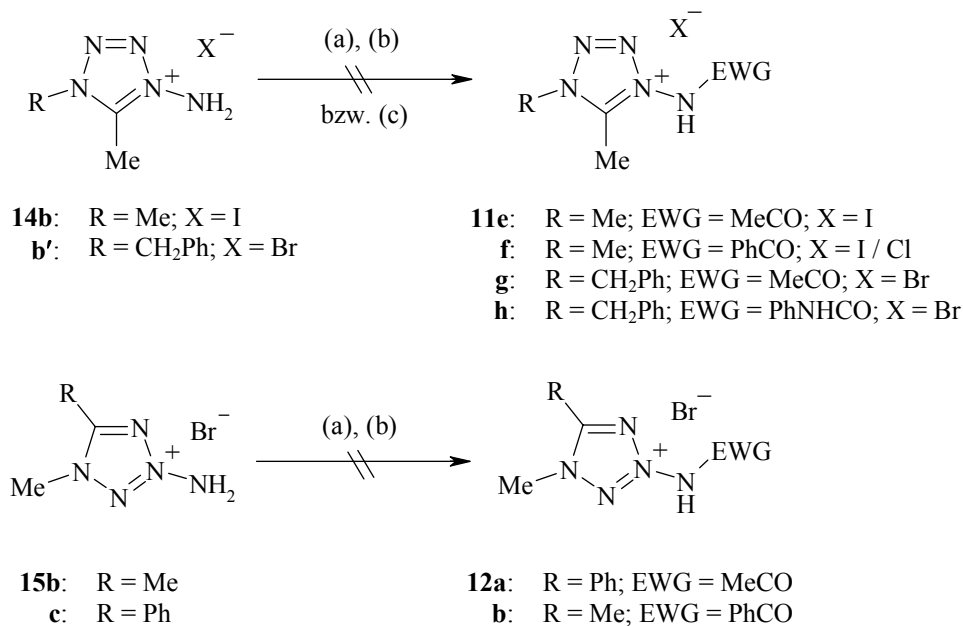
Schema 15



(ii) Hier unternommene Versuche zur Funktionalisierung der freien Aminogruppe gemäß Retrosyntheschema (Teil A/a) betreffen Acetylierung, Benzoylierung und Phenylcarbamoylierung. Folgendes wurde gefunden. Einwirkung von 1.2 Äquiv. Acetanhydrid in siedender Essigsäure auf die Vertreter **14b,b'** und **15c** – ein bei 4-Amino-1,2,4-triazolium-Salzen erfolgreiches Verfahren¹⁵ – lieferte die erwarteten Amidoderivate **11e**, **11g** und **12a** allenfalls in Spuren (Schema 16); im wesentlichen trat Zersetzung ein.

Variierung der Bedingungen wie niedrigere Temperatur (20–80 °C), Lösungsmittelwechsel, Verlängerung der Reaktionszeit oder Einsatz von Triethylamin als Hilfsbase brachten keinen Fortschritt. Die gleichfalls aus der Triazolreihe^{32b} bekannte Methode, Acetanhydrid ohne Solvens bei 50–60 °C reagieren zu lassen, war ähnlich erfolglos.

Schema 16



Reagenzien: a) Ac₂O; b) PhCOCl; c) PhNCO – Bedingungen s. Text

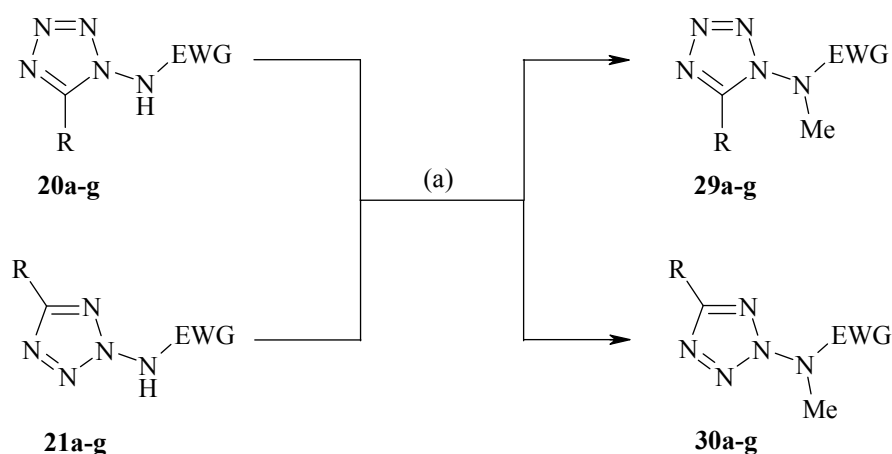
Benzoylierungsversuche mit den Salzen **14b** und **15b**, orientiert an Umsetzungen in der Imidazol-^{32a} sowie Triazol-Reihe^{16e, 32b} (dort Einsatz von Benzoylchlorid mit und ohne Lösungsmittel), schlugen fehl. Ebenso erfolglos verlief die Phenylcarbamoylierung der Tetrazoliumverbindung **14b'** mit Phenylisocyanat. Weder durch Erwärmen in Chloroform, Stehenlassen der beiden Reaktionspartner bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel, noch durch Verwendung von Dimethylformamid und Kaliumcarbonat in Anlehnung an Lit.³⁴ konnte das Derivat **11h** erhalten werden (Schema 16).

Offenbar reicht die Nucleophilie der Aminogruppe in den vorliegenden Fällen nicht aus. Von weiteren Prüfungen, darunter Experimenten mit Vertretern aus der Serie **13**, wurde daher abgesehen.

2.4.1.1. Amidmethylierung

Das auf S. 18 erwähnte Auftreten von Tetrazolderivaten des Typs **29** als möglichen Nebenprodukten veranlasste die Durchführung entsprechender Modellreaktionen. Hierzu ließ man, die alkalische Aufarbeitung der Quaternierungsansätze simulierend, Dimethylsulfat bei Raumtemperatur auf die Verbindungen **20a-g** und **21a-g** in wässrigem Kaliumcarbonat einwirken. Dabei erfolgte innerhalb von 30 Minuten vollständige Umsetzung, in deren Verlauf die Produkte **29b-g**, **30b-e** und **30g** ausfielen und so leicht isoliert werden konnten.

Schema 17

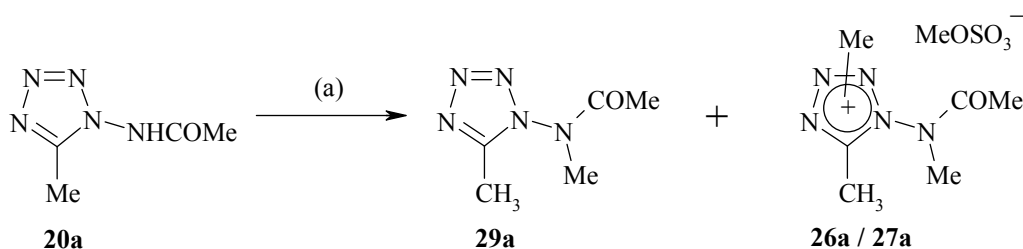


20, 21	R	EWG	29, 30
a	Me	MeCO	a
b	Me	PhCO	b
c	Me	PhNHCO	c
d	Me	PhSO ₂	d
e	Ph	MeCO	e
f	Ph	PhCO	f
g	Ph	PhNHCO	g

Reagenzien und Bedingungen: a) (MeO)₂SO₂, K₂CO₃, H₂O, 20 °C, 0.5 h
(für **29a** und **30a,f**: CHCl₃, 60 °C, 4 h)

Die gut wasserlöslichen Acetamide **29a** und **30a** ließen sich erst unter größerem Aufwand fassen, wobei die Vielzahl der Schritte erheblichen Substanzverlust zur Folge hatte. Nachteilig wirkte sich ferner eine bei Verbindung **29a** beobachtete Tendenz zur Ringquaternierung aus (Schema 18; Bildung des Salzgemisches **26a** / **27a**; vgl. die umgekehrte Reihenfolge auf S. 16 f.).

Schema 18



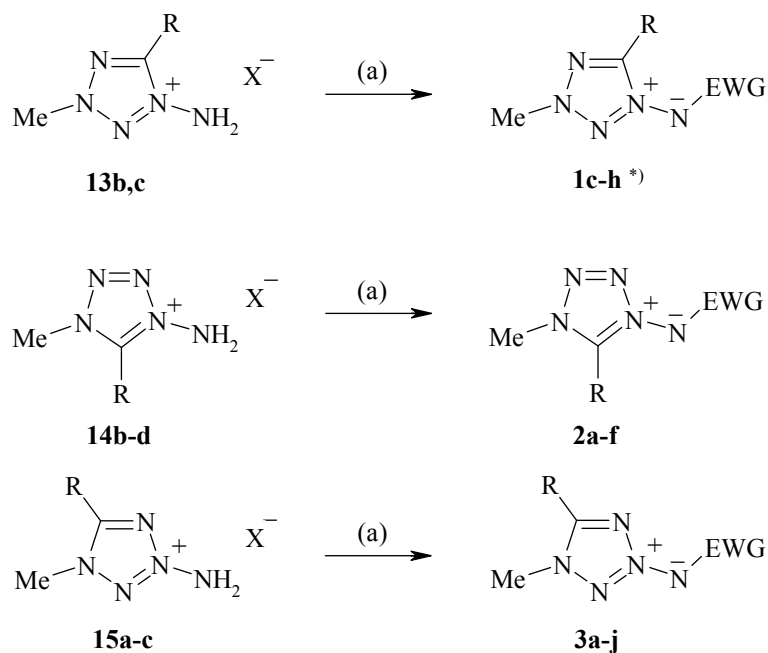
Reagenzien und Bedingungen: a) (MeO)₂SO₂, K₂CO₃, H₂O, 20 °C, 0.5 h

Das Benzamid **21f** reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Auch Versuche, bei erhöhter Temperatur (80 und 100 °C), durch Verlängerung der Reaktionszeit oder Arbeiten mit Ethanol und konzentrierter Natronlauge in Anlehnung an Lit.³³ zum gewünschten Produkt **30f** zu gelangen, schlugen fehl. Erst bei Verwendung von Chloroform als Solvens, äquimolaren Mengen Dimethylsulfat sowie Kaliumcarbonat gelang nach mehrstündigem Erwärmen die Umsetzung (Schema 17). Bei Anwendung der Methode auf die Acetylderivate **20a** und **21a** reagierten diese ebenfalls glatt. Die Verbindungen **29a** und **30a** konnten anders als beim obigen Verfahren in guter Ausbeute isoliert werden. Hier trat im Fall von **20a** keine Ringquaternierung ein, so dass dieser Syntheseweg das ergiebigere Verfahren für den Zugang zu **29a** und **30a** darstellt.

2.4.2. Zugang über unsubstituierte Tetrazoliumaminide³⁰

Gemäß Retrosyntheschema (S. 5) handelt es sich um die zweistufige Folge: Deprotonierung der Aminogruppe der Salze **13–15** zu den unsubstituierten Aminiden **7–9** und deren Funktionalisierung. Anhaltspunkte für dieses Verfahren findet man außer im Azinbereich^{4, 5} bei Umwandlung entsprechender (Benz)imidazolium-^{35, 36} und 1,2,4-Triazolium-Salze^{32b}. Ähnlich wie im Fall der Tetrazoliumsalze **10–12** ist der präparative Nutzen des Verfahrens nicht an die Isolierbarkeit von **7–9** gebunden. Aus der zuvor beobachteten geringen Nucleophilie der Aminogruppen in **13–15** ist auf deren leichte Deprotonierbarkeit zu schließen. Dies gibt dem Verfahren besondere Chancen (Schema 19).

Schema 19



Substituentenschlüssel: **13–15** s. S. 12

Verb.	R	EWG	Ausbeute (%)
1c	Me	MeCO	43
1d	Me	PhCO	72
1e	Me	PhNHCO	64
1f	Me	PhSO ₂	63
1g	Ph	MeCO	60
1h	Ph	PhCO	68
2a	Me	MeCO	65
2b	Me	PhCO	83
2c	Me	PhNHCO	68
2d	Me	PhSO ₂	63
2e	Ph	MeCO	60
2f	Ph	PhCO	72
3a	H	MeCO	67
3b	H	PhCO	74
3c	H	PhNHCO	65
3d	Me	MeCO	64
3e	Me	PhCO	88
3f	Me	PhNHCO	78
3g	Me	PhSO ₂	87
3h	Ph	MeCO	55
3i	Ph	PhCO	73
3j	Ph	PhNHCO	53

Reagenzien und Bedingungen: a) MeCOCl, PhNCO/Et₃N, CH₂Cl₂, 20 °C, 1 h;
 PhCOCl, PhSO₂Cl/ K₂CO₃, H₂O, 20 °C, 1 h (für **2d**: 4 h)

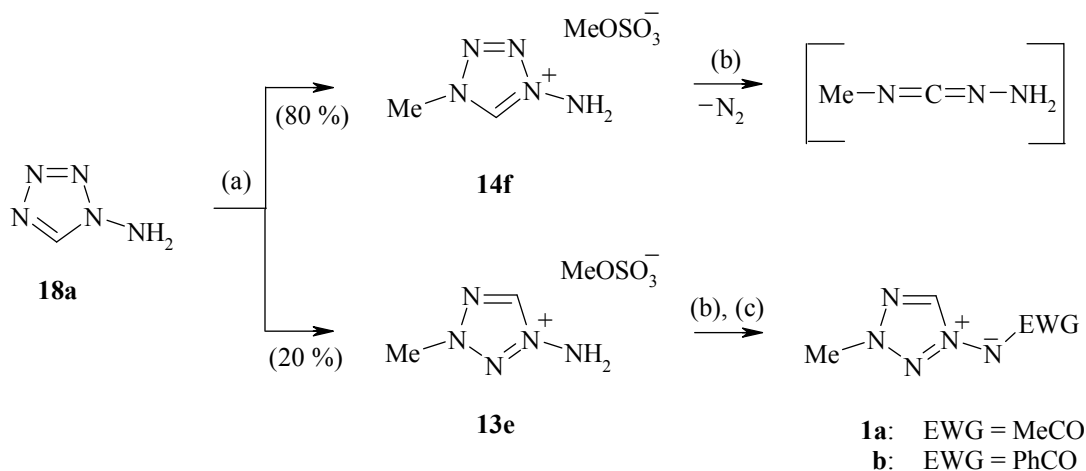
*) Derivate **1a,b** s. S. 24.

Die Darstellung der Aminide **1–3** nach Schema 19 sieht zwei Gruppen von Reagenzien vor, relativ wasserbeständige (Benzoylchlorid, Benzolsulfonylchlorid) sowie wasserempfindliche (Acetylchlorid, Phenylisocyanat). Dementsprechend wurden zur Umsetzung mit den erstgenannten die Tetrazoliumsalze **13b,c**, **14b-d** und **15a-c** in Anlehnung an Lit.^{9c, 37b} zunächst in Wasser gelöst und nach Zugabe von Kaliumcarbonat mit einer Lösung des betreffenden Acylierungsreagenzes in Dichlormethan gerührt (Schotten-Baumann-Bedingungen). Dabei resultierten innerhalb einer Stunde bei 20 °C die Benzoylderivate **1d,h**, **2b,f** und **3b,e,i**. Ebenso leicht entstanden die Phenylsulfonylderivate **1f**, **2d** und **3g**; lediglich für **2d** musste die Reaktionszeit auf vier Stunden erhöht werden^{*)}. Zur Umsetzung mit den oben genannten wasserempfindlichen Reagenzien wurden die Salze **13b,c**, **14b-d** und **15a-c** zunächst in Dichlormethan suspendiert. Die Überführung in die Verbindungen **7–9** gelang glatt mit Triethylamin, wodurch die einleitend erwähnte Vermutung erhöhter Acidität der Aminogruppe (s. S. 21) bestätigt wird. Die folgende *in situ*-Funktionalisierung des jeweiligen Aminidstickstoffs zu den carbamoylierten Tetrazoliumverbindungen **1e**, **2c** und **3c,f,j** sowie den acetylierten Derivaten **1c,g**, **2a,e** und **3a,d,h** verlief ausnahmslos rasch.

Für das oben beschriebene Syntheseprinzip gilt einschränkend, dass eine Anwendung auf in Position 5 unsubstituierte Tetrazoliumsalze des Typs **2** nicht möglich ist, da bei Zusatz der Base die bekannte Ringspaltung in elementaren Stickstoff und Carbodiimid erfolgt (vgl. Lit.³⁸). Diesen Vorgang beobachtete man bereits beim Versuch, **14f** durch Anionenaustausch in die betreffenden Bromide zu überführen (vgl. Lit.^{9d}). Dieses Reaktionsverhalten ermöglichte aber die Darstellung der Aminide **1a,b**, deren Ausgangssalz **13a** nicht isolierbar war (s. S. 14). Für das Benzoylderivat **1b** löste man daher das 1:4-Isomerengemisch aus **13e** / **14f** in Wasser, baute das Isomer **14f** durch Basenzugabe ab und setzte anschließend Benzoylchlorid hinzu (Schema 20). Die Isolierung von **1b** erfolgte durch Extraktion mit Dichlormethan. Bei einem gleichgerichteten Versuch zur Synthese des Acetylvertreters **1a** wurde das Produkt nicht rein erhalten, dessen Bildung konnte aber anhand des ¹H-NMR-Spektrums nachgewiesen werden.

^{*)} Die ergänzend durchgeführte Benzoylierung sowie Sulfonylierung des *N*-Benzylsalzes **14b'** zu **2b'** bzw. **2d'** nach der obigen Methode verlief in entsprechender Weise.

Schema 20

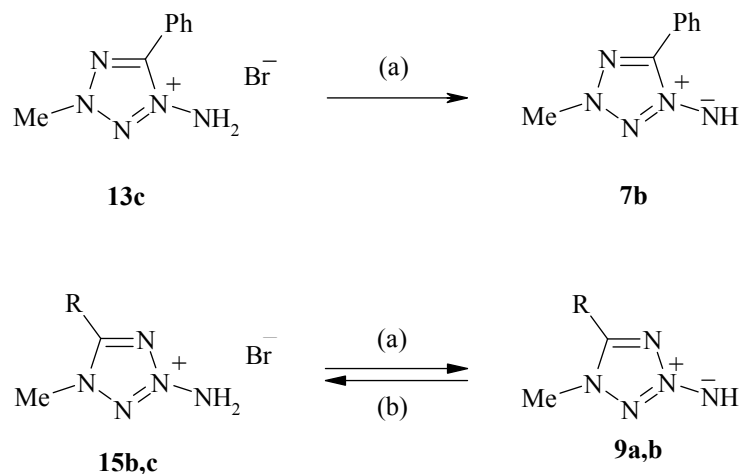


Reagenzien und Bedingungen: a) (MeO)₂SO₂, 20 °C, 24 h; b) K₂CO₃, H₂O, 20 °C bzw. Et₃N, CH₂Cl₂, 20 °C; c) PhCOCl bzw. MeCOCl

Während bei Anwendung der beschriebenen Methoden die durch Basenbehandlung von **13–15** entstehenden unsubstituierten Aminide **7–9** in allen Fällen ohne Isolierung zu den akzeptorsubstituierten Derivaten **1–3** umgesetzt wurden, versuchte man abschließend einige Vertreter der als instabil eingeschätzten Verbindungen **7–9** zu isolieren. Die Untersuchungen erfolgten anhand der isomeren 5-Methylverbindungen **13b–15b** sowie der 5-Phenylderivate **13c–15c**. Man führte die Deprotonierung einheitlich mit Kaliumcarbonat in wässriger Lösung durch und extrahierte mit Dichlormethan. Nach dem Einengen der gefärbten organischen Phase fielen die Aminide **9a** und **9b** als farblose, leicht hygroskopische Kristalle an (Schema 21)^{*)}. Versuche, die Derivate **9a,b** umzukristallisieren, gelangen jedoch nicht. Im Fall der Salze **13b,c** und **14b,c** konnten die entsprechenden Aminide **7a,b** und **8a,b** aufgrund von rascher Zersetzung nicht isoliert werden. Lediglich das Aminid **7b** war soweit beständig, dass unmittelbar nach der Aufarbeitung ein Protonenspektrum angefertigt werden konnte.

^{*)} Die beiden Verbindungen **9a** und **9b** sind Vertreter der nur selten zu findenden Stoffklasse unsubstituierter *N*-Aminide. Ein bisher beschriebenes Beispiel stellt das auf gleichem Wege erhaltene, der Pyridinreihe entstammende 6-Cyanthienol[2,3-*b*]pyridinium-7-aminid dar¹⁴.

Schema 21



15	R	9
b	Me	a
c	Ph	b

Reagenzien und Bedingungen: a) K₂CO₃, H₂O, 20 °C; b) **9b**: HBr, H₂O, 20 °C

Die relative Beständigkeit der Aminide **9a** und **b** kann mit dem vorliegenden Ringsubstitutionsmuster erklärt werden: Der betreffende Tetrazoliumyl-Rest wirkt ungleich stärker elektronenziehend als die in **7** und **8** vorhandenen Systeme und stabilisiert dadurch in erhöhtem Maße die negative Ladung (vgl. Lit.^{9c} und dort zitierte Arbeiten). Durch Reprotonierung der Verbindung **9b** mit wässriger Hydrogenbromid-Lösung wurde das Salz **15c** unverändert zurückerhalten (Ausbeute: 78 %).

3. Eigenschaften von Tetrazolium-*N*-aminiden

3.1. Allgemeines und Struktur

Die dargestellten *N*-substituierten Aminide **1–3** sind farblose kristalline Verbindungen, die unter Laborbedingungen und Ausschluss von Tageslicht über Jahre lagerfähig sind. Abweichend von der Mehrzahl der Vertreter fallen die Acetylderivate **1c,g** sowie **2a** durch Hygroskopizität auf, bilden jedoch stabile Pikrate – eine Eigenschaft, die sie mit Analoga der Imidazol-Reihe^{32a} teilen. Valenzisomerie, d.h. Ring-Ketten-Tautomerie mit der Bildung ladungsfreier Bicyclen, ist nicht nachzuweisen (vgl. Lit.¹⁵). Aufgrund ihrer Beständigkeit lassen sich die Substanzen durchweg gut handhaben. – *N*-Unsubstituierte Aminide, nur ausnahmsweise isolierbar wie die Vertreter **7b** und **9a,b** (s. S. 25) sind deutlich weniger stabil und zersetzen sich relativ rasch in Lösung.

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens sei vorausgeschickt, dass wegen der Unzugänglichkeit der Aminide **2** und **8** mit freier 5-Position (d.h. dem Strukturelement eines *C*-monosubstituierten Azomethinimins) 1,3-dipolare Cycloadditionen mit ihren interessanten Sekundärreaktionen, wie sie für entsprechende 1,2,4-Triazolium-4-aminide **5** dokumentiert sind^{32b, 40}, als Studienobjekt entfallen. Dasselbe gilt für Funktionalisierungen der fraglichen Ringposition sowie intramolekulare Cyclisierungen, die bei **5** möglich sind^{27b, 40a, 41}. Das synthetische Potential von **2** (und **8**) stößt damit an jene Grenzen, die sich schon im Fall der früher behandelten Tetrazolium-*N*-ylide ergaben^{9d}.

Theoretische Untersuchungen zur bevorzugten Molekülgeometrie von *N*-Acetylaminiden des Typs **1–3** zeigen, dass die Aminidfunktion stets *Z*-konfiguriert ist (Abb. 1). Darüber hinaus sieht man, dass von den drei in 5-Stellung methylsubstituierten Vertretern (obere Reihe) zwei, nämlich **1c** und **2a**, nicht planar sind: Der Carbonyl-Sauerstoff weicht hier dem elektronegativeren Ringstickstoff N(6) aus. Diese Tendenz besteht auch bei den 5-unsubstituierten Analoga **1a** und **2g**^{*)}, wobei jetzt zwischen Ring und Seitenkette sogar völlige Einebnung (mit Andeutung einer Wasserstoffbrücke) erfolgt.

^{*)} Lediglich Modell, als Derivat mit freier 5-Position präparativ unzugänglich (s. hierzu S. 23).

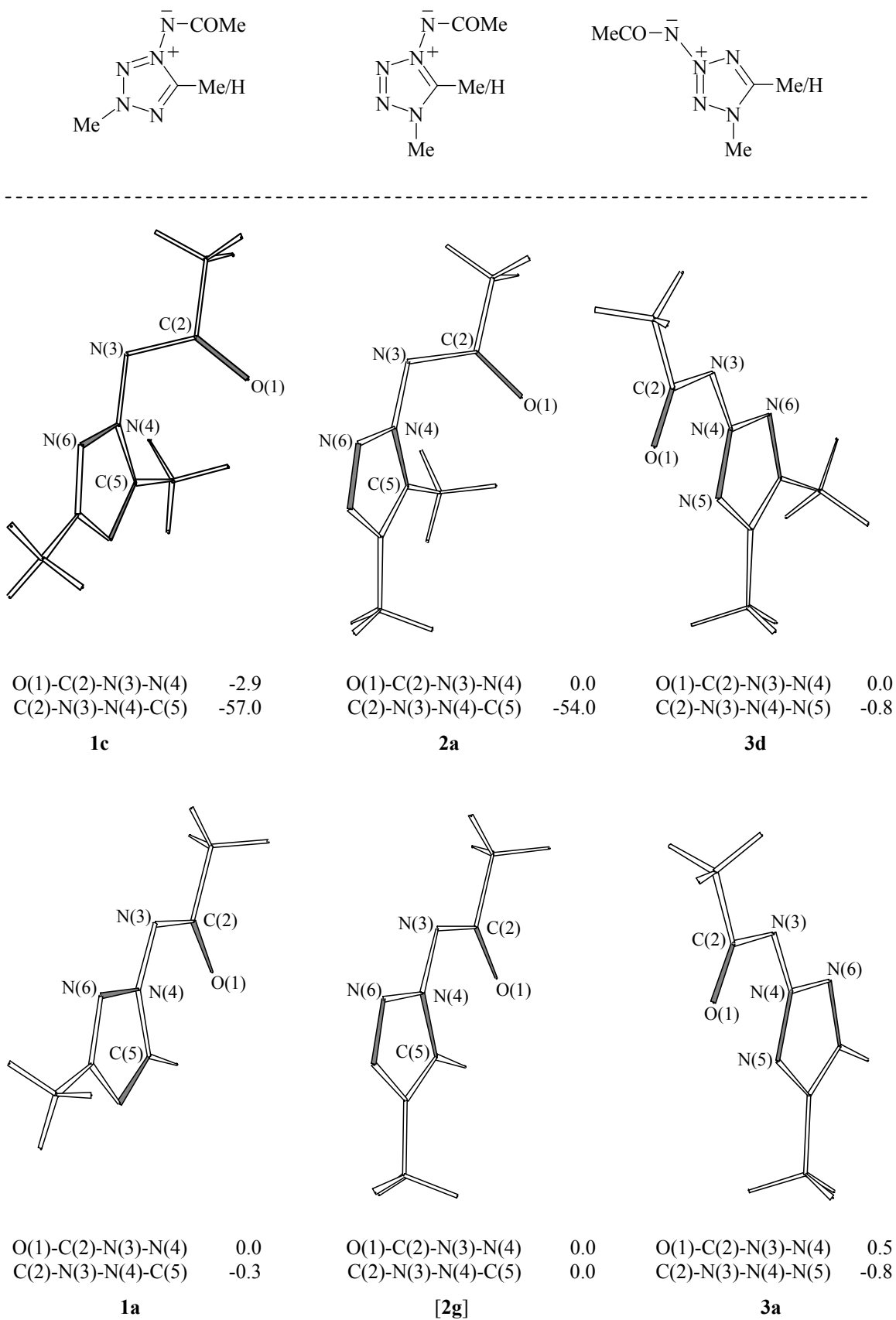


Abb. 1. Berechnete Strukturen der *N*-Acetylaminide **1c**, **2a**, **3d**³⁰ und **1a**, **[2g]**, **3a**³⁹ (B3LYP/6-31G*, Gaszustand); Diederwinkel in Grad

Die Molekülgestalt von **3a** entspricht hingegen erwartungsgemäß der des Methylverwandten **3d**. In beiden Fällen ist die Aminidfunktion zum *N*-methylbenachbarten Stickstoff N(5) gedreht, da dieser gegenüber der alternativen Ringposition N(6) eine geringere Ladungsdichte besitzt (s. Tab. 3). Die Aminide des Typs **3** unterscheiden sich von ihren Isomeren **1** und **2** ferner durch verkürzte N(3)–N(4)- und O(1)–C(2)-Bindungen, eine verlängerte C(2)–N(3)-Bindung sowie geringere Ladungsdichte an N(3) und N(4). Thermodynamisch gesehen sind die Vertreter des Typs **1** am stabilsten.

Tabelle 3. Bindungslängen, Atomladungen und Energiewerte ausgewählter *N*-Acetylaminide **1–3** ^{a) 30,39}

Verb.	Bindungslängen [pm]			Gesamtladung (Mulliken)				Energie	
	N(3)–N(4)	C(2)–N(3)	O(1)–C(2)	N(3)	N(4)	C(5) ^{b)}	N(6)	– <i>E</i> [a.u.]	<i>E</i> _{rel} ^{c)}
1c	135.9	137.0	123.9	–0.432	–0.156	0.603	0.005	544.84346	0.00
2a	136.0	136.9	124.2	–0.418	–0.182	0.665	–0.015	544.84089	1.61
3d	132.4	138.4	122.8	–0.382	0.106	–0.014	–0.333	544.83669	4.25
1a	134.6	136.9	124.0	–0.394	–0.103	0.272	–0.030	505.52285	0.00
[2g]	134.9	136.3	124.6	–0.382	–0.130	0.305	–0.030	505.52132	0.96
3a	131.9	138.7	122.7	–0.369	0.114	–0.028	–0.276	505.51145	7.15

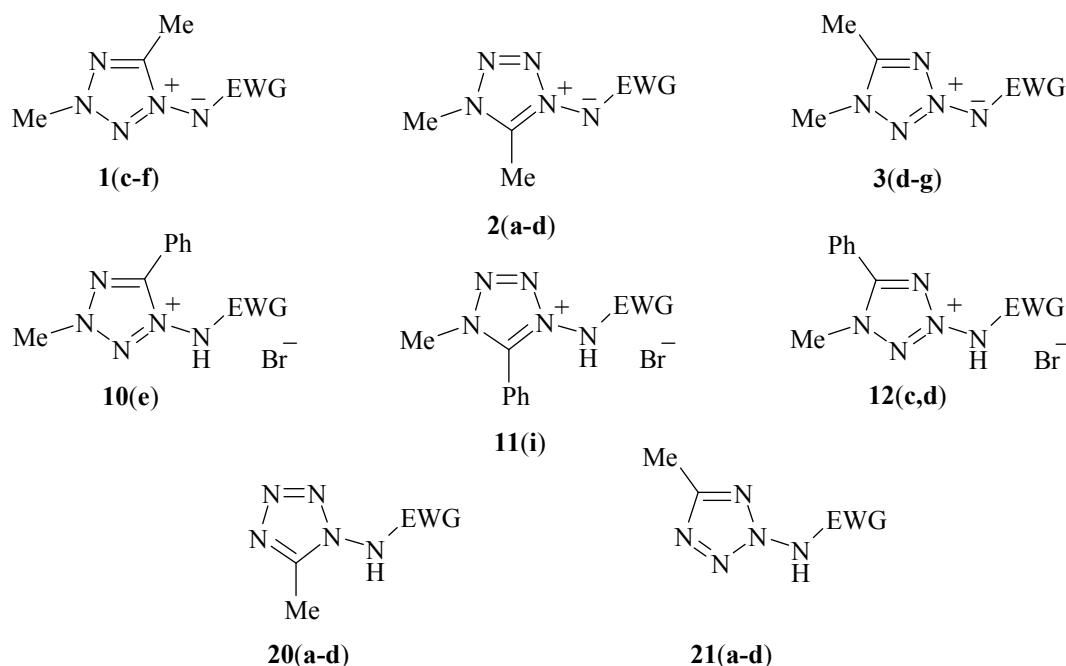
^{a)} Strukturen s. Abb. 1; Verfahren: B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G* (Gaszustand). ^{b)} **3a,d**: N(5). ^{c)} [kcal/mol].

3.2. Spektroskopische Eigenschaften

3.2.1. IR

Ein charakteristisches Merkmal heteroaromatischer *N*-Aminide, deren Akzeptorfunktionen Mehrfachbindungen enthalten, ist das Auftreten der betreffenden Valenzschwingungen bei erniedrigten Wellenzahlen ^{4,5}: So werden z.B. bei Acetylvertretern der 1,2,4-Triazol-Reihe für den Wechsel von nichtquartären Amiden (1705 cm^{–1}) oder quartären Amidosalzen (1710–1720 cm^{–1}) zu den korrespondierenden Aminiden **5** (1590 cm^{–1}) Verschiebungen der Carbonylabsorptionsbande von > 100 cm^{–1} beschrieben ¹⁵. Dies deutet auf wirksame Delokalisierung der negativen Ladung hin. Wie den in Tab. 4 gegenübergestellten Werten entsprechender Tetrazole zu entnehmen ist, besteht eine derartige Verschiebung auch für die hier interessierenden Aminide **1–3**.

Tabelle 4. IR-Absorption ^{a)} der ringständigen Funktion von Tetrazoliumaminiden **1–3**, Amidotetrazolium-Salzen **10–12** sowie Tetrazolylamiden bzw. -harnstoffen **20, 21** ^{b)}



1	2	3	EWG	10	11	12	20	21
1585	1578	1573	MeCO			1733	1711	1728
1606	1601	1607	PhCO	1689	1698	1708	1704	1680
1632	1629	1626	PhNHCO				1676	1663
1297,	1284,	1300,	PhSO ₂				1366,	1372,
1140	1144	1142					1183	1185

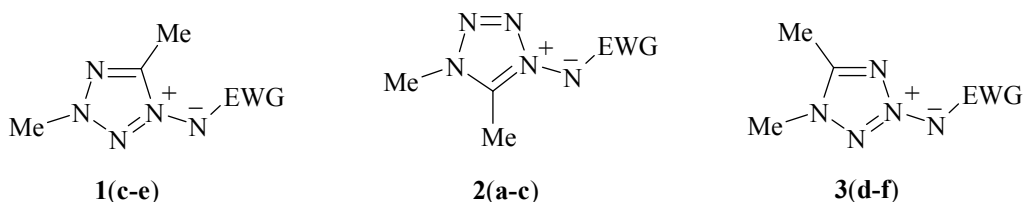
^{a)} $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], in KBr. ^{b)} Eingeklammerte Verbindungschiffren nicht tabelliert.

Zugleich sieht man, dass das Ausmaß von der Art der elektronenziehenden Gruppe abhängt, während die Anordnung der Ringsubstituenten keinen wesentlichen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbande hat. Gute Übereinstimmung mit Befunden der 1,2,4-Triazol-Reihe ergibt sich nicht nur beim Acetylbeispiel (Zeile 1), man findet sie ebenso im Fall der Benzoyl- ¹⁵, Phenylcarbamoyl- ^{27b} und Phenylsulfonyl-Derivate ^{27a}. Die geringere Verschiebung der Bande innerhalb der Phenylcarbamoyl-Serie (Zeile 3) entspricht übrigens insofern der Situation in der 1,2,4-Triazol-Reihe, als dort ein weniger erniedrigter Wert für **5** nur bei Phenylsubstitution beobachtet wurde ^{27b}.

3.2.2. UV

Bedingt durch die leichte Anregbarkeit des π -Systems der funktionellen Gruppe, besitzen Azolium-*N*-aminide eine langwellige Absorptionsbande [‘Charge-Transfer-Bande’ (vgl. Lit.^{4b})], deren Lage außer von der Art des Substituenten vom Charakter des Lösungsmittels abhängt. So beobachtet man beim Wechsel von polaren zu weniger polaren Solventien eine bathochrome Verschiebung (negative Solvatochromie)^{4, 5, 42}. Die Titelverbindungen **1–3** werden auf diese Merkmale hin geprüft. Dabei interessiert zusätzlich der Vergleich mit den früher untersuchten Tetrazolium-*N*-yliden^{9c, e}.

Tabelle 5. Charge-Transfer-Bande^{a)} ausgewählter Tetrazoliumaminide **1–3**^{b)}



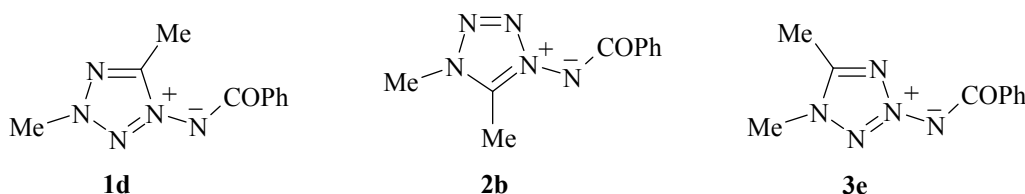
EWG:	MeCO	PhCO	PhNHCO
1	291 (2.68)	302 (3.65)	329 (3.58)
2	250 (3.50)	262 (3.83)	276 (3.60)
3	300 (3.71)	316 (4.04)	325 (4.25)

^{a)} λ (lg ϵ) [nm], in CHCl₃; 20 °C. ^{b)} Eingeklammerte Verbindungschiffren nicht tabelliert.

Wie aus Tab. 5 hervorgeht, zeigt die Lage der CT-Bande doppelte Substituentenabhängigkeit; denn Einfluss haben sowohl der Acylrest als auch das Substitutionsmuster des Fünfrings. Im ersten Fall beobachtet man, einheitlich für **1–3**, Rotverschiebung beim Wechsel von Acetyl über Benzoyl zu Phenylcarbamoyl. Ähnliches wurde für 1,2,4-Triazolium-aminide **5** berichtet⁴². Vergleicht man die einzelnen Isomere, absorbieren die Aminide **2** stets relativ kurzwellig, während die Banden von **1** und **3** langwellig verschoben sind und zwar am stärksten im Fall **3**, da hier der Elektronenzug des Heterorings besonders ausgeprägt ist. Doch gilt diese Abhängigkeit nicht grundsätzlich, wie das Beispiel des Phenylcarbamoyl-Vertreter von Reihe **3** sowie einige Details der Spektren der Tetrazolium-*N*-ylide demonstrieren^{9c}.

Die Untersuchung der negativen Solvatochromie der CT-Bande zeigt Tab. 6. Während bei den Verbindungen **1d** und **3e** die fragliche Absorption in allen aufgeführten Lösungsmitteln gemessen werden konnte, war die betreffende Bande von **2b** teilweise verdeckt. Da sich Umfang der lösungsmittelabhängigen Verschiebung und Akzeptorstärke des Ringsystems gegenläufig verhalten^{43b}, entspricht der Befund zu **1d** und **3e** der Erwartung.

Tabelle 6. Charge-Transfer-Bande^{a)} der *N*-Benzoyltetrazoliumaminide **1d**, **2b** und **3e** in verschiedenen Lösungsmitteln



Verb.	MeOH	EtOH	<i>i</i> -PrOH	MeCN	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Dioxan
1d	268	269	274	293	302	306	309
2b	—	—	—	261	262	268	269
3e	294	298	300	306	316	315	318

^{a)} λ [nm].

Inwieweit die (aus den Absorptionsfrequenzen nach Lit.^{43a} berechneten) Übergangsenergien E_T' mit den empirischen Lösungsmittelpolaritäten E_T ⁴⁴ korrelieren, wurde durch lineare Regression bestimmt. Dabei ergab sich folgende Beziehung:

$$\mathbf{1d}: E_T' = 0.84 E_T + 61 \text{ (} r = 0.976 \text{)}$$

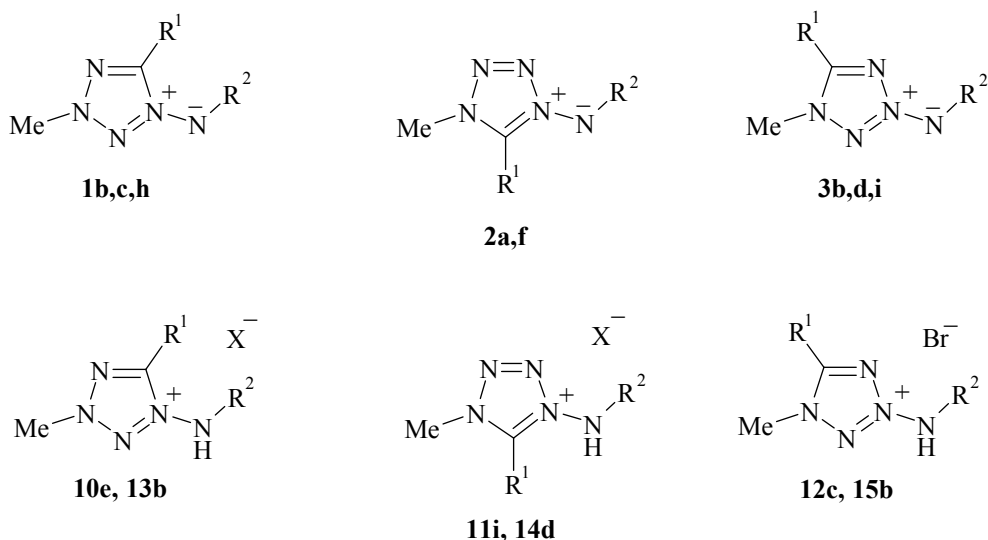
$$\mathbf{3e}: E_T' = 0.40 E_T + 75 \text{ (} r = 0.988 \text{)}$$

Im Einklang mit Beobachtungen in Lit.^{43b} ist die Steigung der zweiten Geraden (**3e**) geringer und erreicht wie bei den Tetrazoliumyliden^{9c} nur den halben Wert des Stellungsisomeren **1d**.

3.2.3. ^1H -NMR

Da die Aminide **1–3** hier anders als bei der IR- und UV-Untersuchung keine funktionsspezifischen Signale ergeben, betrachtet man ersatzweise die der Sekundärsubstituenten. Hier trifft man durchweg auf Phänomene, die für Quartärstrukturen der Tetrazolreihe lange bekannt sind und von verschiedenen Autoren wiederholt beschrieben wurden (s. die Übersichten in Lit.^{12b,c}). Dabei handelt es sich vorrangig um die typische Tieffeldverschiebung von α -Protonen *N*-ständiger Alkylgruppen bei Wanderung der Gruppe von N(1) nach N(2). Im vorliegenden Fall gilt dies für die Methylprotonen beim Übergang von den Aminiden **2** und **3** zum Typ **1** (s. Tab. 7).

Tabelle 7. ^1H -NMR-Daten^{a)} ausgewählter Tetrazoliumaminide **1–3** sowie von Amido- und Aminotetrazolium-Salzen **10–15**



Verb.	R ¹	R ²	N-Me	C-H/Me	Verb.	R ¹	R ²	N-Me	C-H/Me	NH/NH ₂
1h	Ph	Bz	4.45	—	10e	Ph	Bz	4.83	—	10.84
2f	Ph	Bz	4.20	—	11i	Ph	Bz	4.44	—	8.5–10.0
3i	Ph	Bz	4.25	—	12c	Ph	Bz	4.44	—	11.06
1c	Me	Ac	4.44	2.59	13b	Me	H	4.50	2.64	8.00
2a	Me	Ac	4.18	2.62	14d	Me	H	4.17	2.74	7.72
3d	Me	Ac	4.12	2.68	15b	Me	H	4.13	2.68	9.94
1b	H	Bz	4.48	10.63						
3b	H	Bz	4.24	9.87						

^{a)} δ -Werte [ppm]; **1–3** in CDCl_3 (außer **1b**, **3b**), **10–15** sowie **1b**, **3b** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; Bz = PhCO, Ac = MeCO, X = Br (**10e**, **11i**) bzw. 2,4,6-Me₃C₆H₂SO₃ (**13b**, **14d**).

Interessant erscheint übrigens der Vergleich der Ringprotonen der *C*-unsubstituierten Vertreter **1b** und **3b**. Hier ist das Absorptionssignal des Aminids **1b** um 0.8 ppm tieffeldverschoben – offenbar ein Anisotropieeffekt, wie die in Abb. 1 (S. 27) für den Acetylvertreter **1a** wiedergegebene Molekülgeometrie nahelegt. Ein entsprechender Unterschied in der chemischen Verschiebung wurde nämlich auch bei den analogen Tetrazoliumphenacyliden festgestellt ^{9c}. – Die unsubstituierte Aminidfunktion in **9a,b** liefert ein breites NH-Signal (*ca.* δ 4-6 ppm), das im Fall **7b** jedoch nicht beobachtet wurde.

Untersucht man die konjugierten Säuren der Aminide **1–3** und **7–9**, d. h. die Tetrazoliumsalze **10–12** und **13–15**, gilt das obige Prinzip der Isomerendifferenzierung entsprechend und erfasst hier zusätzlich den NH-Bereich. Analysiert man zunächst die Lage der *N*-Methylprotonen, findet man für **13–15** und **1–3** den gleichen Bereich, während die betreffenden Signale der Amidotetrazolium-Salze **10–12** durch Akzeptorwirkung gegenüber denen von **1–3** deutlich tieffeldverschoben sind (Tab. 7). Dieser letzte Befund deckt sich mit dem früheren Ergebnis der Gegenüberstellung von Phenacyltetrazolium-Salz und Tetrazoliumphenacylid ^{9c}. Vergleicht man die Absorption der NH-Protonen von **10–12** und **13–15**, erscheinen jene der Tetrazoliumsalze **12** und **15** am stärksten entschirmt. Zugleich ist bei **15** die Tieffeldverschiebung wesentlich größer als die der Methylprotonen von **13**.

3.2.4. ¹³C-NMR

Der im größten Teil der Aminide **1–3** vorhandene Carbonylkohlenstoff als funktions-eigenes Strukturelement absorbiert, wie Tab. 8 (Zeile 1–3) zeigt, gegenüber der entsprechenden Gruppe der Tetrazoliumsalze **10–12** tieffeldverschoben. Die analogen Tetrazoliumphenacylide verhalten sich dagegen umgekehrt ^{9d-f}. Im übrigen Strukturbereich der Verbindungen **1–3** gelten, wie man sieht, die Standardregeln für Tetrazoliumringe ^{12c} in vollem Umfang: (i) α -Kohlenstoffatome von Alkylgruppen an N(2) sind gegenüber solchen von Substituenten an N(1) entschirmt (Vergleich des *N*-Methylsignals von **1** mit dem von **2** oder **3**), und (ii) Ringkohlenstoffatome treten bei Vorliegen von 1,3(,5)- bzw. 2,4(,5)-Substitutionsmustern im tieferen Feld in Resonanz, Protonierung von **1–3** zu **10–12** hat hier wie im Ylid-Fall ^{9d-f} geringe paramagnetische Verschiebung zur Folge.

Tabelle 8. ^{13}C -NMR-Daten ^{a)} ausgewählter Tetrazoliumaminide **1–3**
sowie Amidotetrazolium-Salze **10–12** ^{b)}

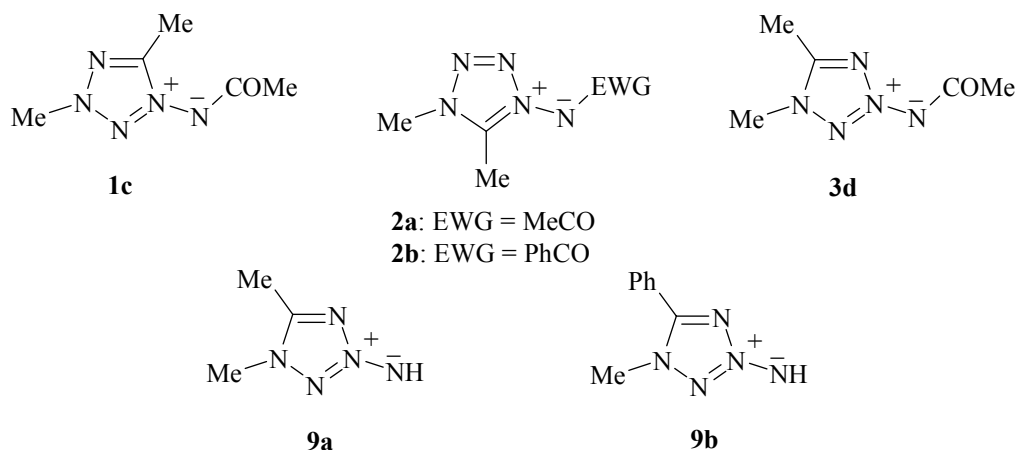
Verb.	R ¹	R	N-Me	C(5)	CO	Verb.	R ¹	R ²	N-Me	C(5)	CO
1h	Ph	Bz	42.5	153.6	171.9	10e	Ph	Bz	44.3	155.9	167.7
2f	Ph	Bz	37.4	146.1	173.5	11i	Ph	Bz	39.5	150.9	166.6
3i	Ph	Bz	36.8	155.1	170.9	12c	Ph	Bz	38.1	156.6	168.4
1c	Me	Ac	42.3	155.7	175.8	1b	H	Bz	40.3	143.8	168.3
2a	Me	Ac	36.2	146.3	176.2	3b	H	Bz	36.9	146.5	169.7
3d	Me	Ac	35.3	154.3	176.3						

^{a)} δ -Werte [ppm]; **1–3** in CDCl_3 (außer **1b**, **3b**), **10–12** sowie **1b**, **3b** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; Bz = PhCO, Ac = MeCO. ^{b)} Strukturformeln s. Tab. 7.

3.2.5. MS

In den EI-Spektren leicht verdampfbarer Vertreter wie der isomeren *N*-Acetyl-Derivate **1c**, **2a** und **3d** erscheint das Molekölion als Signal mittlerer bis hoher Intensität, während als Basispeak das Fragment $\text{M}-15$ gefunden wird (Ausnahme **2a**) (Tab. 9). Entsprechendes ist von Aminiden der 1,2,4-Triazol-(**5**) ⁴⁵ sowie Imidazol-(**6**) und Benz-

Tabelle 9. EI-MS-Daten ausgewählter Aminide **1–3** und **9**

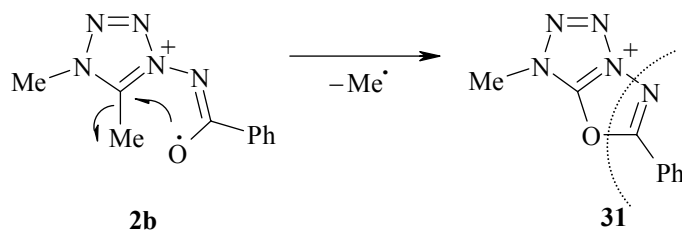


Verb.	m/z (%)
1c	155 (M^+ , 48), 140 (100), 99 (8), 70 (10)
2a	155 (M^+ , 82), 140 (20), 127 (8), 111 (8), 98 (5), 69 (16), 56 (60), 43 (100)
2b	217 (M^+ , 20), 202 (5), 119 (10), 105 (100), 103 (58), 98 (5)
3d	155 (M^+ , 48), 140 (100), 98 (13), 69 (37), 56 (24)
9a	113 (M^+ , 100), 98 (29), 69 (76), 56 (44), 43 (50)
9b	175 (M^+ , 100), 160 (54), 118 (41), 104 (62), 77 (100)

imidazol-Reihe ^{32a} bekannt. Der [M–15]-Verlust wurde dort als Alkylspaltung in der Seitenkette interpretiert, welcher Eliminierung des [NCO]-Restes unter Bildung des Ausgangsheterocyclus folgt. Diese Fragmentierung ist bei den vorliegenden Acetylaminiden ebenfalls nachweisbar, da im Fall **2a** und **3d** deutliche Peaks für 1,5-Dimethyltetrazol ($m/z = 98$) und dessen typische Bruchstücke ($m/z = 69$ und 56) ⁴⁶ auftreten und bei **1c** die für 2,5-Dimethyltetrazol übliche Signalkombination $m/z = 99$ und 77 erscheint ⁴⁶.

Das Fragmentierungsmuster des Benzoylaminids **2b** ist weniger einheitlich. Neben den regulären, auch zu Lit. ⁴⁵ passenden Peaks bei $m/z = 119$ und 105 findet man bemerkenswerterweise das Signal für Benzonitril ($m/z = 103$). Seine Bildung kann durch Eliminierung aus dem Bicyclus **31** erklärt werden (Schema 22). Derartige Spezies treten auch in der (Benz)imidazol-Reihe (**6**: PhCO statt MeCO) auf ^{32a}.

Schema 22

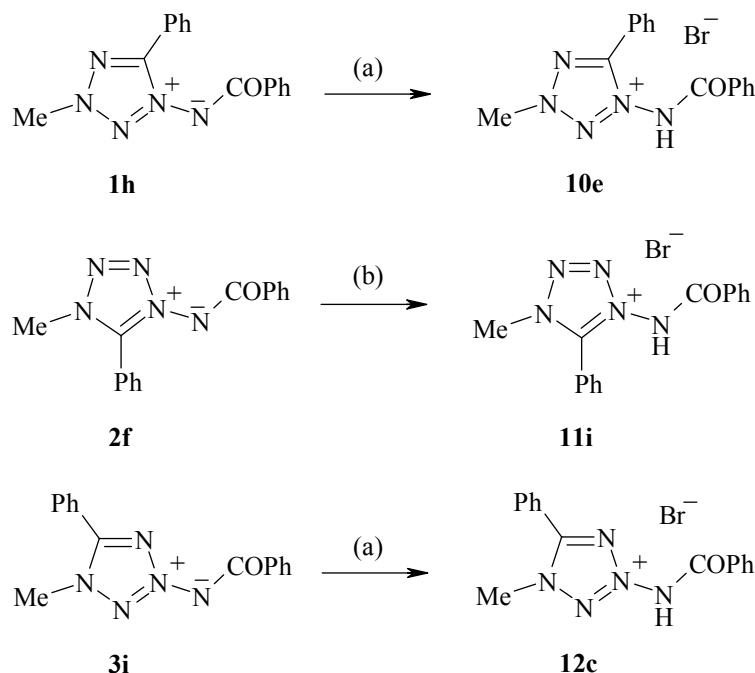


Das Verhalten der *N*-unsubstituierten Aminide **9a,b** unterscheidet sich von dem der *N*-Acyl-Derivate durch das Auftreten des Molekülions als Basispeak. Der Zerfall wird vom Verlust eines NH-Radikals beherrscht, der als Primärbruchstück das betreffende 1,5-disubstituierte Tetrazol liefert. Dessen typische Fragmentierung kann im Spektrum weiterverfolgt werden (vgl. Zeile 5 und 6). Der geschilderte Befund entspricht damit insgesamt früheren Beobachtungen in der 1,2,4-Triazol-Reihe (**5**: H statt EWG) ⁴⁵.

3.3. Säure-Base-Eigenschaften

Heteroaromatische *N*-Aminide mit Acylgruppen am exocyclischen Stickstoff sind schwache Basen, für die pK_s -Werte zwischen 3 und 5 gefunden wurden. Aminide mit freier NH-Funktion sind um mindestens 6–7 pK -Einheiten stärker basisch und zugleich wesentlich nucleophiler ^{4, 5}.

Schema 23

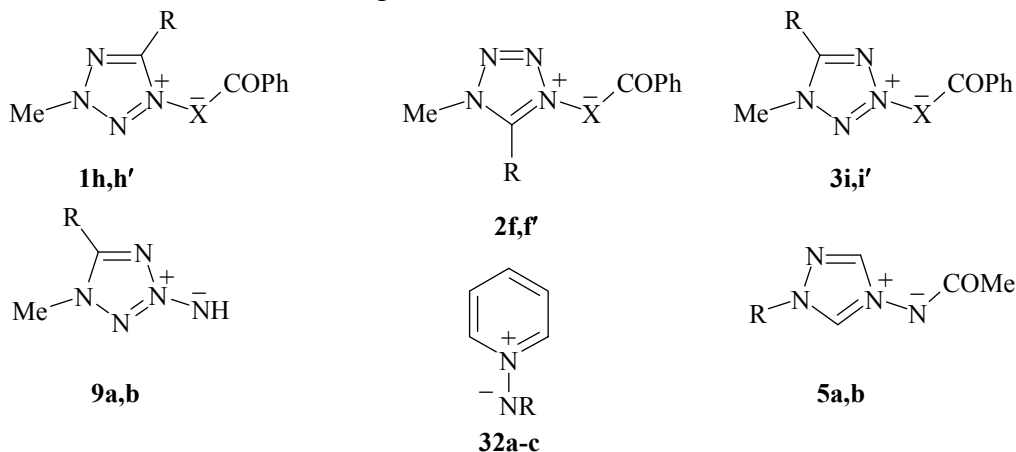


Reagenzien: a) *ca.* 9 N HBr, EtOH/Et₂O; b) *ca.* 9 N HBr, H₂O; dann CH₂Cl₂

Die Untersuchung der Basizität der *N*-Acetyltetrazolium-aminide **1–3** erfolgte am Beispiel von **1h**, **2f** und **3i**, und zwar an Hand der stabilen Salze **10e**, **11i** und **12c**. Deren Bereitstellung geschah durch Hydrogenbromid-Behandlung der freien Aminide (Schema 23), da sowohl Quaternierung der funktionalisierten Tetrazolamine **20** und **21** als auch Acylierung der Aminogruppe von **13–15** als Zugang ausscheiden (vgl. S. 15 f. und S. 18 f.). Zur Prüfung der Basizität *N*-unsubstituierter Vertreter dienen die Salze **15b,c**, d.h. die konjugierten Säuren der relativ beständigen Aminide **9a,b**. Die Resultate, potentiometrisch bzw. UV-spektrometrisch ermittelt, enthält Tab. 10. Demnach liegen die pK_s-Werte der akzeptorsubstituierten Aminide des Typs **1–3** am unteren Rand des oben genannten Bereichs. Berücksichtigt man, dass Benzoylaminide weniger basisch sind als die entsprechenden Acetylvertreter (Differenz bei Pyridin 0.4 pK-Einheiten)^{4,5} und vergleicht man die Ergebnisse der Tetrazolreihe mit den tabellierten Literaturwerten für *N*-Acetyl-1,2,4-triazolium-aminide (**5**), findet man für die Tetrazoliumvertreter eine um den Faktor ≥ 10 geringere Basizität. Hierin wird der stärkere Elektronenzug des Tetrazols deutlich. Doch sollte man darüber hinaus erwarten, dass wegen des verschieden starken Effekts der drei Tetrazolium-Ringsysteme innerhalb der Reihe **1–3**

größere pK-Unterschiede auftreten und nicht etwa das Aminid **1h** die schwächste Base ist, sondern das Isomer **3i**. Die früher untersuchten *N*-Ylide **1h'**, **2f'** und **3i'** verhalten sich in beiden Punkten „normal“, da dort die Basizität stärker differenziert ist und genau der Abstufung des Elektronenzugs folgt ^{9c}.

Tabelle 10. pK_s-Werte ausgewählter Tetrazoliumaminide **1–3** und **9** ^{a)}
im Vergleich mit Literaturwerten



Verb.	X	R	pK _s	Verb.	R	pK _s	Verb.	R	pK _s
1h	N	Ph	2.87	9a	Me	9.27	32c	MeCO	3.2 ^{4b}
2f	N	Ph	2.92	9b	Ph	8.76	32b	PhCO	3.6 ^{4b}
3i	N	Ph	3.19				32a	H	11.2 ^{4b}
1h'	CH	Me	9.64 ^{9c}	5a	CH ₂ Ph	4.5 ^{4b}			
2f'	CH	Me	10.17 ^{9c}	5b	<i>n</i> -Bu	4.9 ^{4b}			
3i'	CH	Me	9.05 ^{9c}						

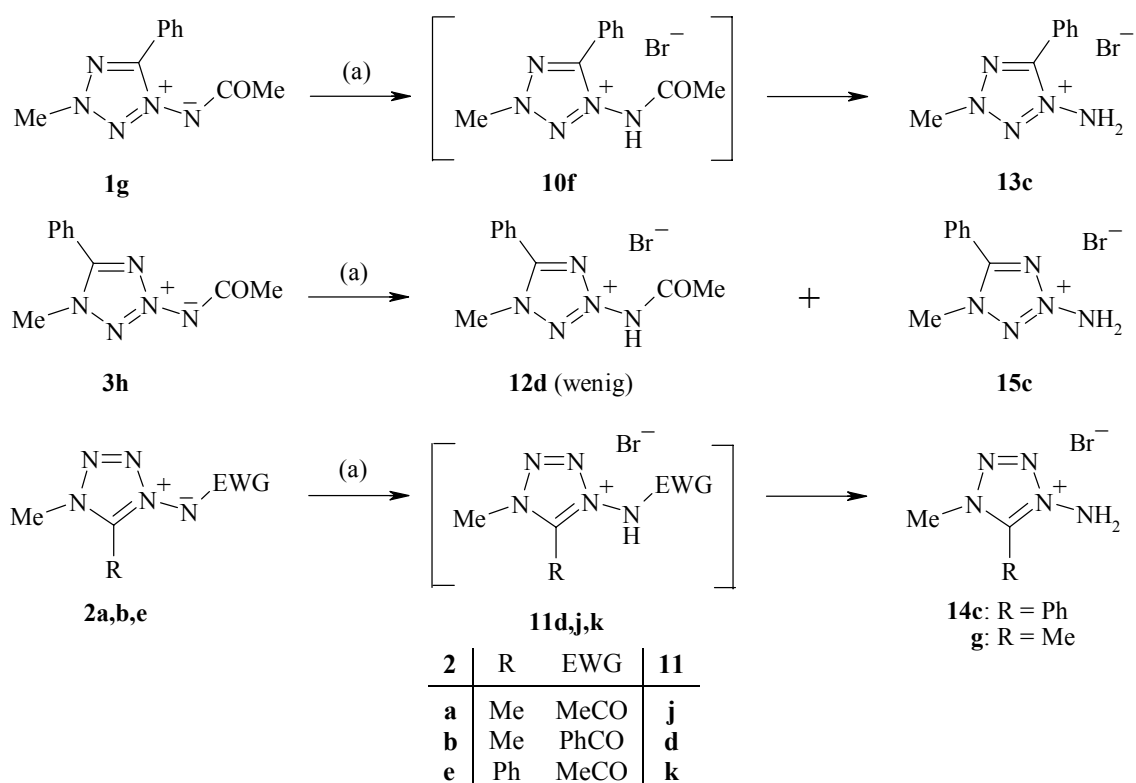
^{a)} Verbindungen **1–3**: potentiometrische Bestimmung (0.01 N NaOH, Wasser, 20 °C, Salzkonzentration ca. 2 mmol); Verbindungen **9**: UV-spektroskopische Bestimmung (Wasser, 260 nm, 20 °C) ⁴⁷.

Betrachtet man die Werte der *N*-unsubstituierten Aminide **9a** und **9b**, erkennt man neben dem prinzipiellen Basizitätsanstieg (s.o) den verstärkenden Einfluss der 5-ständigen Methylgruppe. Unter Zugrundelegung der pK-Differenzen zwischen **1–3** und **5** sowie zwischen **3i** und **9b** erhält man für die von **5** abgeleiteten *N*-unsubstituierten Aminide pK_s-Werte von ≥ 10. Dies erklärt u.a., weshalb die Herstellung von Aminiden **1–3** aus den Tetrazoliumsalzen **13–15** bereits in Gegenwart von Triethylamin möglich ist (Kap. 2.4.2), der entsprechende Vorgang in der Triazolreihe jedoch nicht gelingt (vgl. Kap. 4.3.2.2). Vor diesem Hintergrund wird ebenso verständlich, dass die Amino-tetrazolium-Salze **13–15** anders als ihre Triazolverwandten ¹⁵ nicht im sauren oder neutralen Medium acyliert werden können [Kap. 2.4.1 (ii)].

3.4. Hydrolyse

Wie aus Schema 23 hervorgeht, werden die gewünschten Amidotetrazolium-Salze teils in ethanolischer (**10e**, **12c**), teils in rein wässriger Lösung erzeugt (**11i**) und durch Fällung mit Diethylether bzw. Extraktion mit Dichlormethan isoliert. Überträgt man die

Schema 24



Reagenzien: a) ca. 9 N HBr, EtOH/Et₂O

erste (schonendere) Variante auf die Umsetzung der Aminide **1g** und **2a,e**, erhält man statt der erwarteten Verbindungen **10f** und **11j,k** ausschließlich die Hydrolyseprodukte **13c** und **14c,g** (Schema 24). Damit bestätigt sich die bereits im Zuge der Aminidherstellung beobachtete Säureempfindlichkeit von Acetylvertretern der Salze **10** und **11** (s. S. 16 f.). Im Fall des Isomeren **12d** ist die Tendenz zur Abspaltung der Acetylgruppe offenbar weniger ausgeprägt, denn neben dem Hydrolyseprodukt **15c** fanden sich geringe Mengen des Protonierungsprodukts. Doch selbst bei Benzoylaminiden ist Verlust der Acylgruppe nicht ausgeschlossen. So ließ sich der zu **11i** analoge 5-Methylvertreter **11d** unter den fraglichen Bedingungen nicht isolieren. Die Vorgänge in Schema 24 entspre-

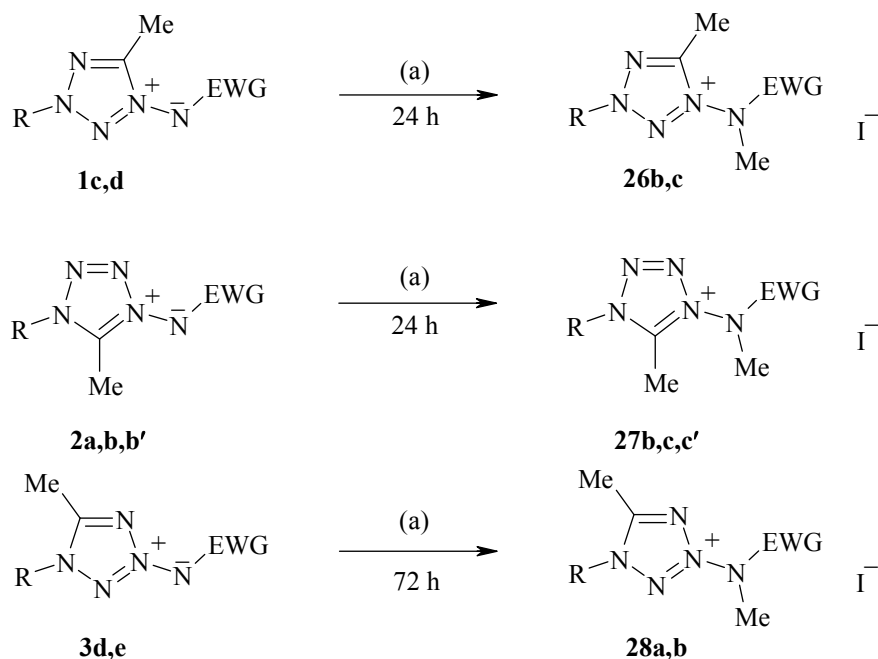
chen damit formal der durch Alkali bewirkten 'Säurespaltung' von Tetrazolium-*N*-phenacyliden, bei der die Seitenkette zur Methylgruppe abgebaut wird ^{9c,f}.

3.5. Alkylierung

Durch Umsetzung der Aminide **1–3** mit Alkylhalogeniden sollten an der Seitenkette substituierte Tetrazoliumsalze wie **26–28** resultieren. Entsprechende Alkylierungen wurden teilweise als Nebenreaktion beim Versuch, **1** und **2** über **10** und **11** herzustellen, beobachtet (vgl. S. 16 f.); sie werden hier gezielt untersucht, d. h. die Experimente erstrecken sich auf die Methylierung. Arbeiten zur Alkylierung anderer Azoliumaminide gibt es bisher nur vereinzelt, sie berichten von unterschiedlichem Erfolg. So konnten Imidazoliumaminide **6** ($R = H$; statt MeCO auch PhCO, PhCH=CHCO, 2-Thenoyl) mit Methyljodid in Aceton oder Ethylacetat – teilweise schon bei Raumtemperatur – leicht zu den gewünschten Derivaten umgesetzt werden ^{36a}. Dagegen wurden 1,2,4-Triazolium-Analoga **5** ($R^1 = Me, CH_2Ph, CH_2CO_2CMe_3$; $R^2, R^3 = H$; EWG = MeCO, PhCH₂CO) entweder als unreaktiv beschrieben (sogar gegenüber Dimethylsulfat) ⁴⁸, oder sie lieferten kein stabiles Produkt ^{40a} (s. jedoch weiter unten).

Zunächst versuchte man, in Anlehnung an die erfolgreiche Methylierung in der Imidazolreihe ^{36a} die Aminide **2a** und **2b'** durch Erwärmen mit Methyljodid in Aceton in die entsprechenden Quartärverbindungen **27b** und **27c'** zu überführen. Dies gelang weder durch mehrtägige Einwirkung des Reagenzes noch durch Solvenswechsel zu Ethylacetat (s.o.) oder Chloroform. Erst unter Einsatz des bei Ylidalkylierungen ^{9c, 37} günstigen Dimethylformamids resultierten die gewünschten Tetrazoliumverbindungen, und zwar entstanden in befriedigender Ausbeute bei 20 °C innerhalb von 24 Stunden die Vertreter **26** und **27** sowie innerhalb 72 Stunden die Derivate **28** (Schema 25). Die geringere Reaktivität der Aminide **3** erklärt sich aus dem stärkeren Elektronenzug des speziellen Tetrazoliumyl-Restes. Wie man Tab. 3 (S. 28) für **3d** entnehmen kann, ist die Ladungsdichte des Ring- und Aminidstickstoffs deutlich geringer als im Fall der anderen Isomere. Die abgeschwächte Nucleophilie von **3** steht damit in direkter Parallele zur relativen Reaktionsträgheit der betreffenden *N*-Ylide ^{9c}.

Schema 25



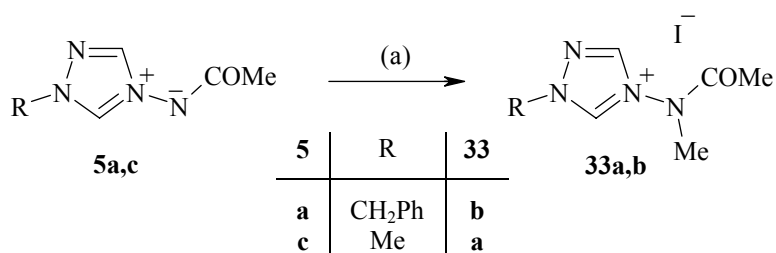
1	2	3	R	EWG	26	27	28
c	a	d	Me	MeCO	b	b	a
d	b	e	Me	PhCO	c	c	b
	b'		CH ₂ Ph	PhCO		c'	

Reagenzien und Bedingungen: a) MeI, DMF, 20°C

Die Reaktionsprodukte **26b**, **27b,c,c'** sowie **28a,b** bilden stabile farblose Kristalle. Verbindung **26c** ließ sich wegen starker Hygroskopie nicht in Substanz fassen, auch nicht als Perchlorat; die vollständige Methylierung des Substrats **1d** war jedoch spektroskopisch nachzuweisen. Angesichts der vorstehenden Ergebnisse wurde der oben erwähnte negative Literaturbefund^{40a} überprüft. Dem Bericht zufolge soll das aus dem 1,2,4-Triazoliumaminid **5a** mit Methyljodid gebildete Quartärsalz **33a** dazu neigen, bereits bei Raumtemperatur in die Ausgangskomponenten zu zerfallen. Wie die Herstellung der fraglichen Verbindung und ihres Analogons **33b** jedoch ergab, handelt es sich um Substanzen, die das in Lit.^{40a} erwähnte Verhalten nicht zeigen^{*)}.

^{*)} Im Rahmen der Nacharbeitung wurde übrigens gefunden, dass das ¹³C-NMR-Signal der *N*-Methylgruppe von **33** (und ebenso das von **26–28**) mitunter breit ausfällt; es kann daher übersehen werden und so die Abspaltung von Methyljodid vortäuschen. Da in der betreffenden Arbeit^{40a} Kohlenstoffspektren jedoch ganz fehlen, ist die Ursache des Irrtums unklar.

Schema 26

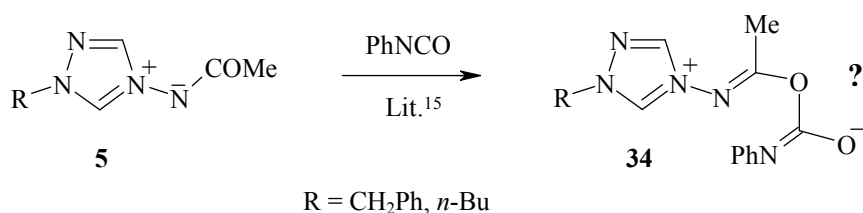


Reagenzien und Bedingungen: a) MeI, DMF, 20 °C, 24 h

3.6. Verhalten gegenüber Phenylisocyanat

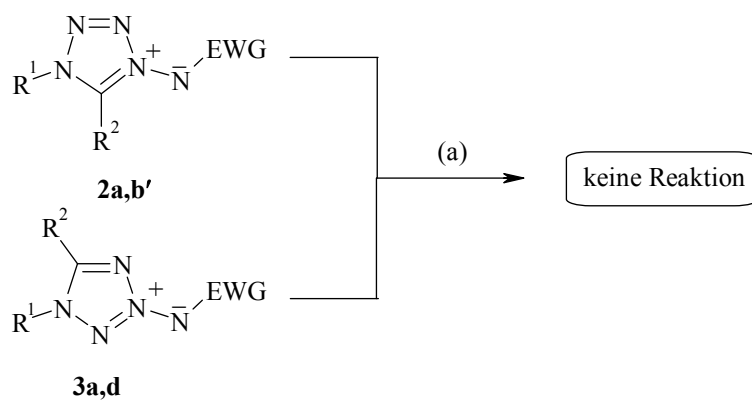
Das Verhalten der Aminide **1–3** gegenüber Phenylisocyanat interessiert aus zwei Gründen. Kommt es zur Carbamoylierung der Seitenkette wie bei den früher untersuchten Tetrazolium-*N*-yliden^{9c,e}? Und, vor allem zweitens, entstehen bei vorhandener Reaktivität Derivate, deren Konstitution im funktionellen Bereich jenen Produkten entspricht, die aus der verwandten 1,2,4-Triazol-Reihe bekannt wurden, d. h. den *O*-derivatisierten Aminiden **34** (Schema 27)¹⁵?

Schema 27



Unter Anwendung der in Lit.¹⁵ beschriebenen Reaktionsbedingungen – Erwärmen der Reaktionspartner in Chloroform – wurde daher versucht, mehrere Aminide **2** und **3** mit Phenylisocyanat umzusetzen (Schema 28). Hierbei stellte sich überraschend heraus, dass sämtliche Vertreter inert sind; auch Verlängerung der Reaktionszeit änderte am Ergebnis nichts. Der Befund steht damit im Gegensatz zum Verhalten der reaktiven Tetrazoliumylide^{9c,e} und Triazoliumaminide **5**¹⁵. Da er zugleich Zweifel an der Struktur **34** weckte, bestand Anlass zu einer näheren Prüfung. Sie ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

Schema 28



2a, 3d: $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{EWG} = \text{MeCO}$
2b': $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{EWG} = \text{PhCO}$
3a: $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}; \text{EWG} = \text{MeCO}$

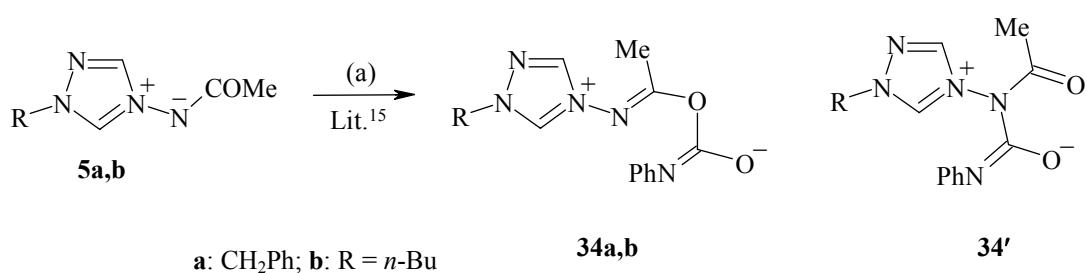
Reagenzien und Bedingungen: a) $\text{PhNCO}, \text{CHCl}_3, 65^\circ\text{C}, 3\text{ h}$

4. Phenylcarbamoylierung von 1,2,4-Triazolium-*N*-aminiden

4.1. Literaturbefund

Wie voranstehend gezeigt, sind vor längerer Zeit durch Umsetzung der Triazoliumaminide **5a,b** mit Phenylisocyanat 1:1-Addukte erhalten worden, welche als *O*-carbamoylierte Derivate **34a,b** angesehen wurden; *N*-Funktionalisierung (s. Struktur **34'**) schied wegen des Fehlens einer IR-Bande oberhalb 1700 cm^{-1} aus¹⁵ (Schema 29). Die Konstitutionszuweisung stützte sich im weiteren auf das ¹H-NMR-Spektrum des Vertreters **34a**: Für dessen Signale bei δ 2.2 (s), 6.1 (s), 7.5 (m; *sic*) und 9.9 (s) ppm geben die Autoren ein Intensitätsverhältnis von 3 : 2 : 11 : 1 an. Da die Triazoliumprotonen der Ausgangsverbindung **5a** bei δ 8.4 (3-H) und 10.6 ppm (5-H) absorbieren, ordneten sie das Singulett bei δ 9.9 ppm dem Proton an C(5) zu, während sie jenes an C(3) unter den Signalen der Phenylprotonen bei etwa δ 7.5–8.0 ppm vermuteten. Die (vermeintliche) Hochfeldverschiebung der Signale *beider* Ringprotonen erklärten sie mit spezieller Molekülgeometrie^{*)}. Plausibel erschien den Autoren schließlich das Hydrolyseverhalten ihrer Produkte: bei der alkalischen Verseifung entstand 1,3-Diphenylharnstoff (*ca.* 50% Ausbeute)¹⁵.

Schema 29

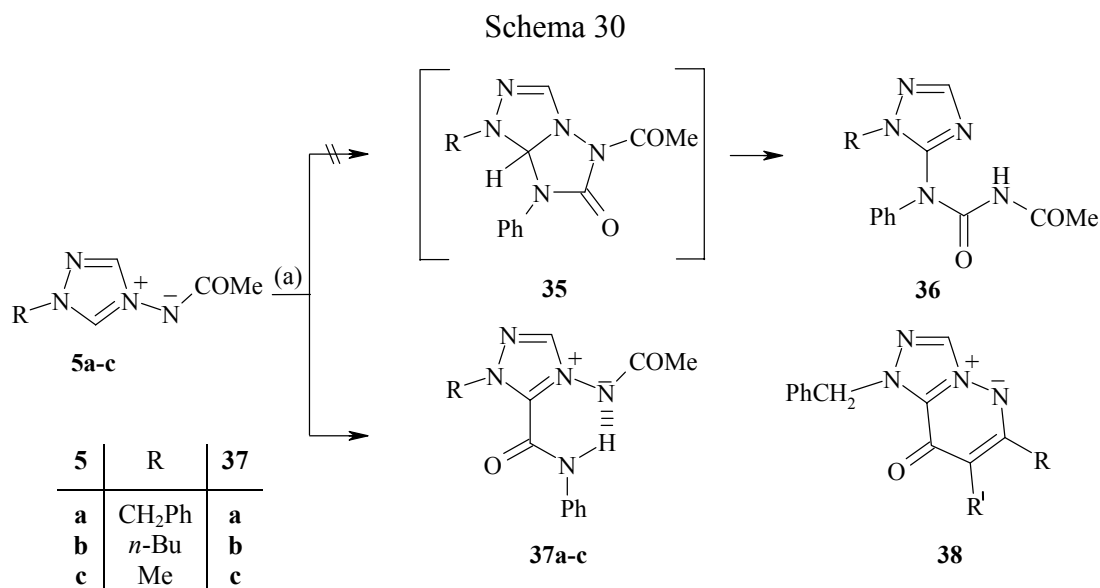


Reagenzien und Bedingungen: a) PhNCO, CHCl₃, 3 h, 65 °C

^{*)} Unerwähnt blieb dagegen die auffällige Entschirmung der Benzylprotonen (δ 6.1 ppm; s.o.); die Startverbindung **5a** absorbiert nämlich bei δ 5.4 ppm (hier ermittelt, da in Lit.¹⁵ nicht angegeben).

4.2. Zur Struktur der Carbamoylierungsprodukte

Durch Wiederholung der beschriebenen Experimente ¹⁵ erhielt man in hoher Ausbeute kristalline Substanzen gleicher Elementarzusammensetzung und identischen Schmelzverhaltens ^{*)}. IR- und ¹H-NMR-Spektren zeigen jedoch nicht nur die in Lit. ¹⁵ genannten Details, sondern darüber hinaus eine breite Bande um 3000 cm⁻¹ sowie ein verbreitertes Singulett bei δ 13.6 ppm, während die Intensität der Aromatenmultipletts genau 10 bzw. 5 Protonen entspricht. Ein ergänzend aufgenommenes ¹³C-NMR-Spektrum des aus **5a** erhaltenen Materials bestätigte die Zweifel an der postulierten Struktur **34a** ¹⁵: Anstelle von 8 Dubletts und 4 Singulets wurden 7 Dubletts und 5 Singulets gefunden (und zwar 3 Singulets unterhalb δ 140, die übrigen bei δ 150.2 und 173.4 ppm). Das Ergebnis der Umsetzung von **5a,b** mit Phenylisocyanat ist demnach nicht Seitenketten-, sondern Ringfunktionalisierung. Daher liegt entweder der Acetylharnstoff **36** oder das Carbanilid **37** vor. In 3-Stellung funktionalisierte Derivate kommen aus energetischen bzw. mechanistischen Gründen nicht in Betracht. Zur ersten Verbindung (**36**)



Reagenzien und Bedingungen: a) PhNCO, CHCl₃; 20 °C, 1 h (für **37a,b**) bzw. 65 °C, 18 h (für **37c**)

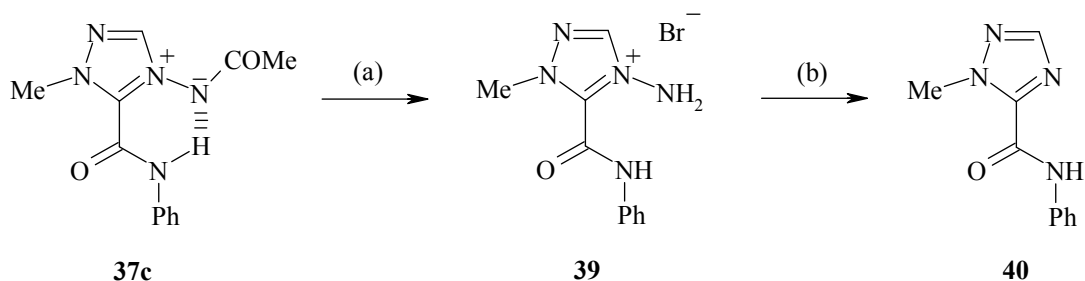
gelangt man durch [2 + 3]-Cycloaddition des Isocyanats an das Azomethinimin-Strukturelement ⁴⁹ von **5** mit anschließender Ringöffnung des Bicyclus **35**. Ein entsprechender Vorgang ist für das Verhalten von **5a** gegenüber Phenylisothiocyanat bekannt ^{40a} (vergleichbar der Reaktion mit Butindisäuredimethylester ^{40b}). Die Bildung des Ring-

^{*)} Die Produkte entstanden, wie sich zeigte, sogar innerhalb einer Stunde bei 20 °C.

substitutionsprodukts **37** erfordert aktivierten Wasserstoff. Im Aminid **5** ist sein Vorkommen auf C(5) beschränkt (vgl. Lit.^{27b}). Der Angriff auf den Triazoliumkern erfolgt daher regiospezifisch, wie man an der Umsetzung von **5a**^{40a} oder dessen *N*-Carbamoyl-Analogon^{27b} mit Schwefel sieht. Ob hierbei die Stufe eines nucleophilen Carbens durchlaufen wird, ist übrigens offen^{27b}.

Die Entscheidung zwischen der Konstitution **36** und **37** wurde anhand des aus **5a** erhaltenen Produkts getroffen [d.h. **36** (R = CH₂Ph) bzw. **37a**; nachfolgend nur Stammchiffren]. Im IR-Spektrum tritt die kürzestwellige Bande bei 1670 cm⁻¹ auf. Mit der Anilidfunktion in **37** ist sie gut vereinbar, während für den Acetylharnstoff **36** eine Absorption oberhalb 1700 cm⁻¹ erwartet wird (gemäß dem analogen Thioharnstoff^{40a}). Das ¹³C-NMR-Spektrum weist im Tieffeldbereich ($\delta \geq 150$ ppm) lediglich zwei Singulets auf, sie entfallen bei **36** wie bei **37** auf die Seitenkette(n). Da jedoch C(5) von **36** wegen des Stickstoff-Liganden ebenfalls entschirmt wäre ($\delta \geq 150$ ppm; vgl. Lit.⁵⁰), würde bei Vorliegen dieser Verbindung ein Tieffeldsignal fehlen. Aufgrund dieser Befunde kann man den Harnstoff **36** ausschließen. Dagegen dürfte folgendes ein direkter Hinweis auf das Carbanilid **37** sein: Die Benzylprotonen des aus **5a** gewonnenen Materials sowie des konstitutionell verwandten Bicyclus **38** (R, R' = H, Alk; R = H, R' = EWG)⁴¹ sind gegenüber denen der Vorstufe (Aminid **5a** bzw. Aminotriazolium-Salz) gleich stark entschirmt (δ 5.4 → 6.1 ppm). Ferner absorbieren sowohl der funktionalisierte Ringkohlenstoff des fraglichen Produkts (identifiziert durch Kopplung mit den Benzylprotonen) als auch der Brückenkopf-Kohlenstoff von **38** (R = Et, R' = Me) bei relativ hohem Feld (δ 133.8/138.8 ppm^{41b}); beide C-Atome fallen durch intensitätsschwache Signale auf.

Schema 31



Reagenzien und Bedingungen: a) ca. 9 N HBr, 20 °C; b) NaNO₂, 3 N HCl, 4 °C

Von der Richtigkeit der Konstitution **37** kann man sich schließlich auf chemischem Wege überzeugen: Umsetzung des Aminids **5c** mit Phenylisocyanat liefert das erwartete Derivat **37c**. Dessen saure Hydrolyse führt zum Aminotriazolium-Salz **39**, aus dem man

durch Deaminierung die bekannte Verbindung **40**⁵¹ erhält (Schema 31). Die oben erwähnte Bildung von 1,3-Diphenylharnstoff bei der alkalischen Hydrolyse der ursprünglichen Reaktionsprodukte¹⁵ konnte im übrigen nicht beobachtet werden.

Die nach B3LYP/6-31G** optimierte Molekülgeometrie des Carbamoylierungsprodukts **37c** entspricht einer ideal planaren Struktur (Abb. 2; alle relevanten Diederwinkel 0 bzw. 180 °)³⁹. Die Wasserstoffbrücke ist asymmetrisch wie im Fall enolisierter β -Dicarbonylverbindungen. In der Ausgangsverbindung **5c** steht die (*Z*-konfigurierte) Aminidfunktion vorzugsweise synperiplanar zum Ring. Durch die bei **37c** erzwungene *ap*-Anordnung ist der Sauerstoff der Acetylgruppe auf das Ringproton fixiert, was zu dessen auffälliger Entschirmung beiträgt [δ (**5c**) 8.35 \rightarrow (**37c**) 9.83 ppm].

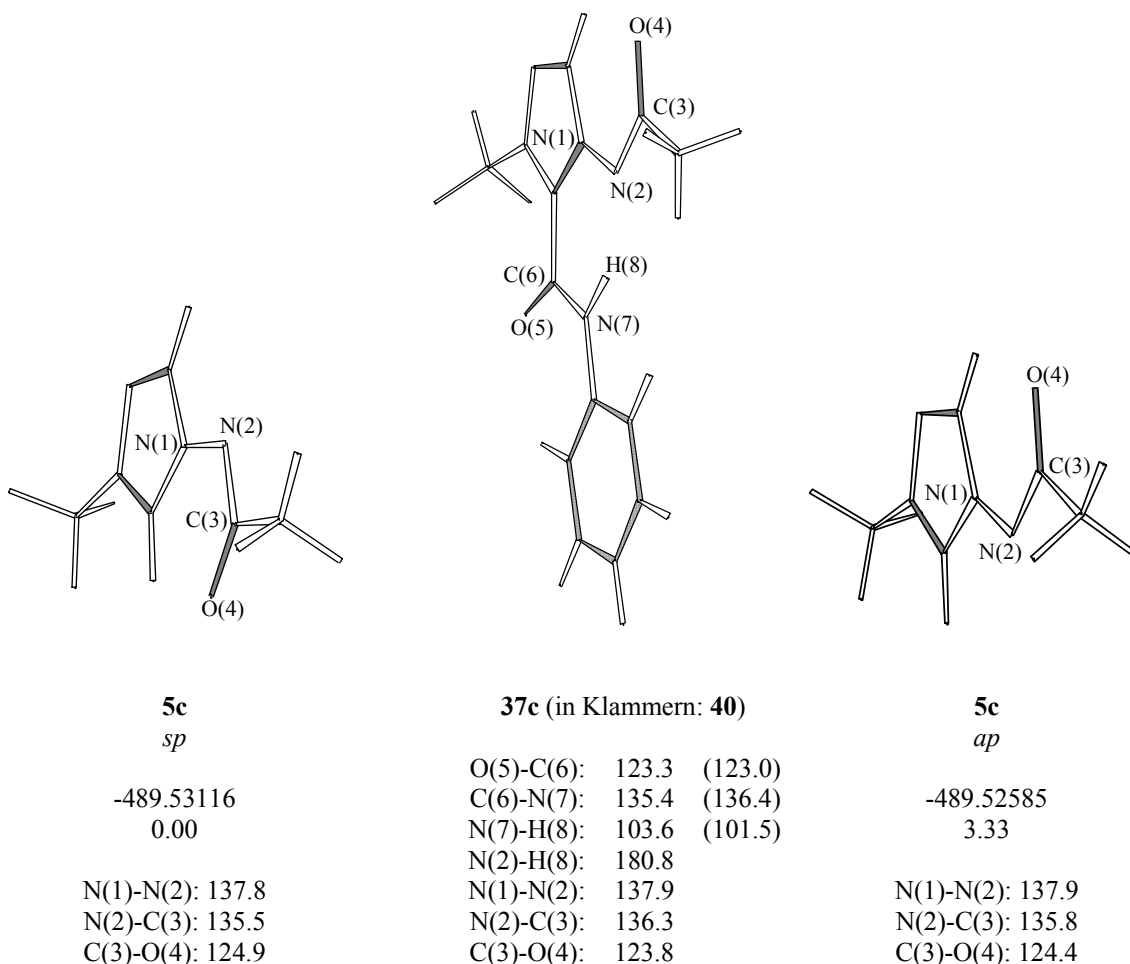
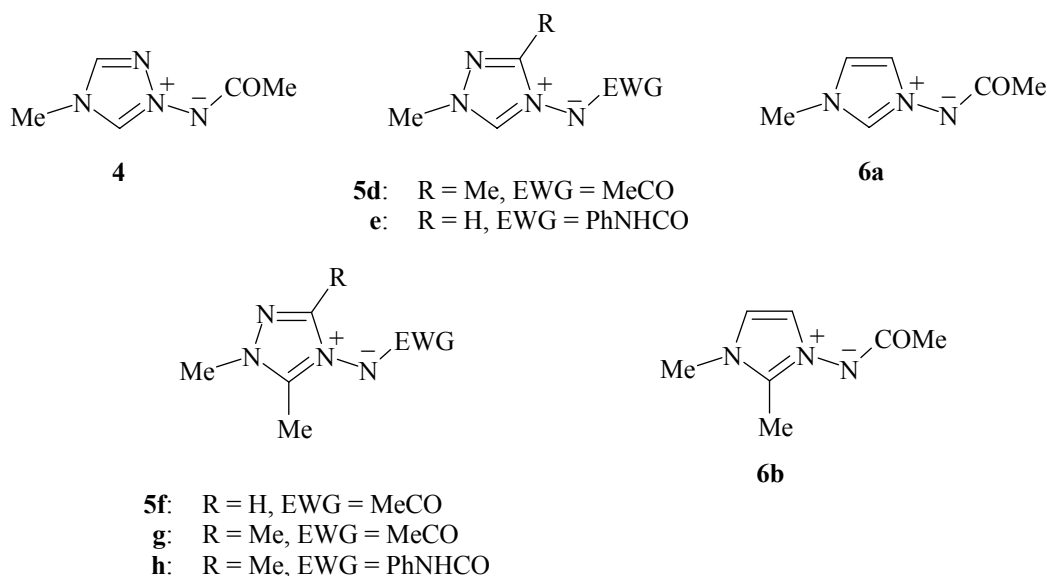


Abb. 2. Berechnete Strukturen des Aminids **5c** (*sp*- und *ap*-Konformer) und Carbamylids **37c** (B3LYP/6-31G**, Gaszustand); Energiewerte in a.u. bzw. kcal/mol, Bindungslängen in pm³⁹

4.3. Geltungsbereich

Die oben erkannte Ringfunktionalisierung der *N*-Acetyl-1,2,4-triazolium-4-aminide **5a-c** durch Phenylisocyanat stellt eine für Azoliumaminide bisher nicht beschriebene Reaktion dar. Voraussetzung ist aktivierter Wasserstoff (an C zwischen den substituierten N-Atomen). Innerhalb der Azapyrrol-Reihe kommt dieses Strukturelement auch bei Imidazolium-, Tetrazolium- und 1,2,4-Triazolium-1-aminiden vor. Die folgende Untersuchung soll zeigen, dass der bei **5a-c** beobachtete Vorgang verallgemeinerungsfähig ist. Hierzu dienen die Aminide **4**, **5d** und **6a** sowie des weiteren der Carbamoylvertreter **5e**. Ein entsprechendes Tetrazolderivat, nämlich **2g** (S. 27), kann wegen Unzugänglichkeit (S. 23) nicht einbezogen werden. Die in entscheidender Ringposition methylysubstituierten Aminide **5f-h** und **6b** (untere Reihe) dürften nicht reagieren, sie werden zur Bestätigung des Geltungsbereichs jedoch mitbehandelt. – Eine Ausweitung der Untersuchung auf chalcogenhaltige Azoliumaminide, z.B. Thiazolium-Derivate, bleibt späteren Bearbeitern vorbehalten.



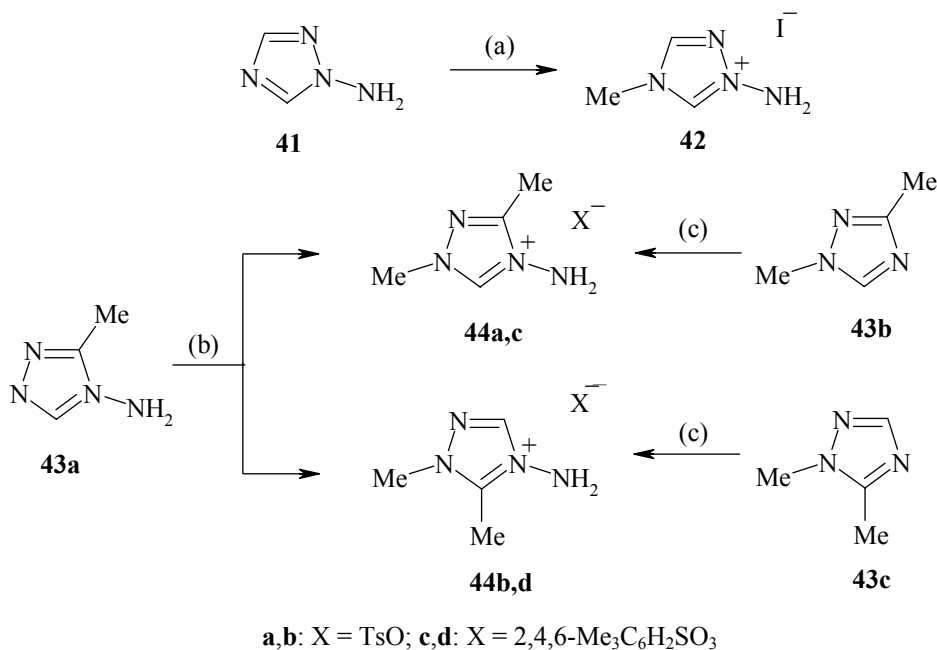
4.3.1. Bereitstellung des Untersuchungsmaterials

Die in obiger Übersicht zusammengefassten Aminide sind bis auf den Vertreter **6a**^{32a} unbekannt; ihre Herstellung erfolgt durch Anwendung bewährter Verfahren⁴⁻⁶. Von den hierfür benötigten Aminoazolium-Salzen sind die Derivate **42** sowie **44a,b** bzw.

44c,d bisher nicht beschrieben; sie sollten durch Methylierung bzw. Aminierung der literaturbekannten Triazole **41**⁵² und **43a**⁵³ bzw. **43b**⁵⁴ und **43c**^{*)} erhältlich sein.

Wie sich zeigte, gelingt der Zugang zu **42** durch mehrtägiges Stehenlassen von **41** mit Methyljodid in Dimethylformamid (Schema 32). Dagegen war Quaternierung von **43a** als (gemeinsame) Quelle für die Salze **44a** und **44b** ungeeignet, da das Isomerengemisch nicht getrennt werden konnte. Die gewünschten Salze wurden deshalb durch Aminierung der Dimethyltriazole **43b,c** dargestellt (\rightarrow **44c,d**), wobei die Reaktion erwartungsgemäß leichter ablief als in der Tetrazol-Reihe (vgl. S. 12).

Schema 32

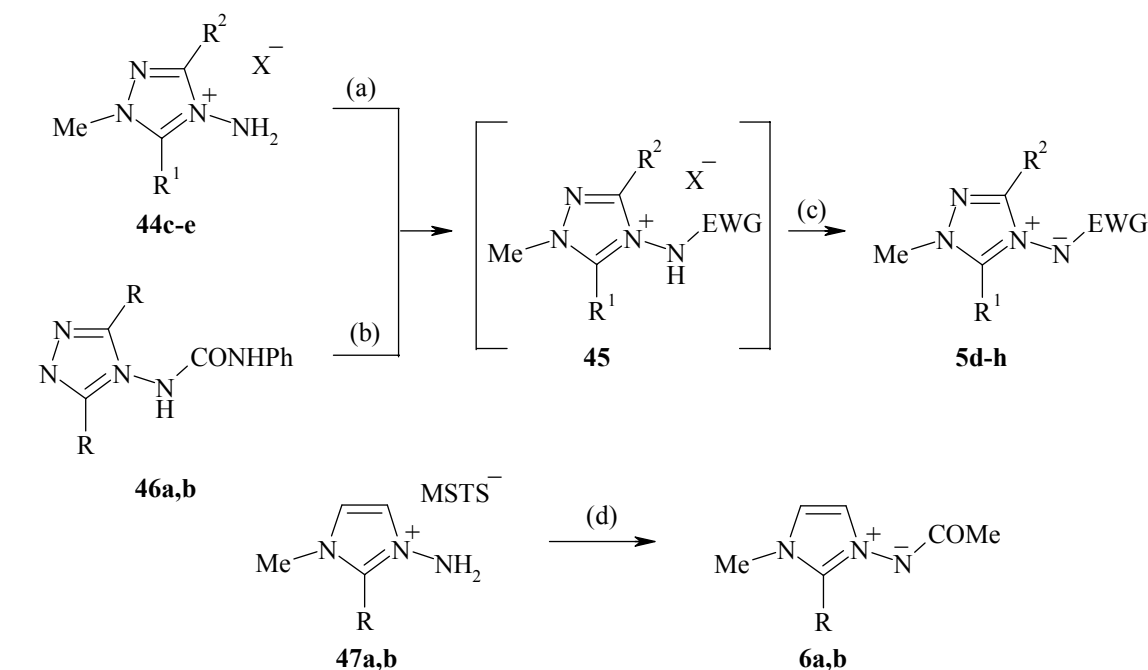


Reagenzien und Bedingungen: a) MeI, DMF, 20 °C, 120 h; b) TsOMe, EtOH, 80 °C, 6 h;
c) MSH, CH₂Cl₂, 20 °C, 24 h

*) Herstellung hier aus *N*-Acetylformamidinium-perchlorat und Methylhydrazin (in Anlehnung an das Verfahren für 1,5-Diaryl-derivate⁵⁵); zur Vermeidung der gleichzeitigen Bildung von **43b** (etwa 50%) verwendet man statt der in Lit.⁵⁵ üblichen Essigsäure als Lösungsmittel Wasser.

Erwärmen der Salze **44c,d** sowie **44e**^{16e} mit Acetanhydrid und Behandlung des Rohmaterials **45** (EWG = MeCO) mit Alkalicarbonat lieferten die Aminide **5d,f,g** (Schema 33). – Die Bereitstellung der analogen Carbamoylaminide **5e,h** erfolgte in Anlehnung an Lit.^{27b} über die bekannten Harnstoffe **46a**^{27b} und **46b**⁵⁶: Durch Quaternierung mit Dimethylsulfat entstanden die Ureidotriazolium-Derivate **45** (EWG = PhNHCO), die direkt mit Alkalicarbonat deprotoniert wurden^{*)}. Zum Verfahren sei bemerkt, dass Umsetzung der Salze **44** mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Triethylamin, anders als in der Tetrazol-Reihe (vgl. S. 22), nicht möglich ist. – Der Zugang zum Imidazoliumaminid **6b** gelang glatt durch Übernahme des neueren Verfahrens für **6a**^{36a}, d.h. durch Erwärmen des Salzes **47b**^{32a} mit einer Mischung aus Acetylchlorid und Kaliumcarbonat in Dichlormethan.

Schema 33



44c: R¹ = H, R² = Me, X = MSTs
d: R¹ = Me, R² = H, X = MSTs
e: R¹ = Me, R² = Me, X = TsO
46a: R = H
b: R = Me

5d: R¹ = H, R² = Me, EWG = MeCO
e: R¹ = H, R² = H, EWG = PhNHCO
f: R¹ = Me, R² = H, EWG = MeCO
g: R¹ = Me, R² = Me, EWG = MeCO
h: R¹ = Me, R² = Me, EWG = PhNHCO

47a: R = H
b: R = Me
6a: R = H
b: R = Me

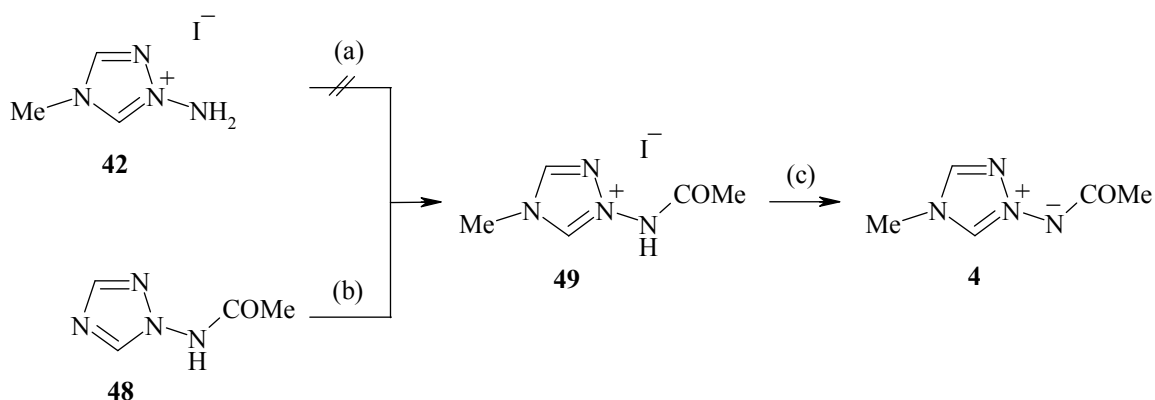
MSTS = 2,4,6-Me₃C₆H₂SO₃⁻

Reagenzien und Bedingungen: a) Ac₂O, 90 °C, 4 h (für **5f**: 72 h), b) (MeO)₂SO₂, 20 °C, 24 h;
 c) K₂CO₃, H₂O; d) MeCOCl, K₂CO₃, CH₂Cl₂, 40 °C, 6 h

^{*)} Geplante Studienobjekte wie die Carbamoyl-Analoga von **5d** und **5f** (EWG = PhNHCO statt MeCO) ließen sich mangels Trennbarkeit der Isomere (Salze sowie Endprodukte) nicht rein darstellen (vgl. den obigen Fall **43a** → **44a** / **44b**).

Versuche zur Acetylierung des Triazoliumsalzes **42** mit Acetanhydrid schlugen überraschenderweise fehl (Schema 34). Dies gilt auch für den Einsatz von Acetylchlorid / Triethylamin. Daher stellte man zunächst nach Lit.⁵⁷ das Triazolylacetamid **48** her und erhielt nach Umsetzung mit Methyljodid das Amidosalz **49**, welches mit Base in das Aminid **4** übergeführt wurde. Bedingt durch die Hydrolyseempfindlichkeit von **49** (vgl. S. 38), wurde zur Deprotonierung statt Alkalicarbonatlösung Triethylamin in Aceton verwendet.

Schema 34



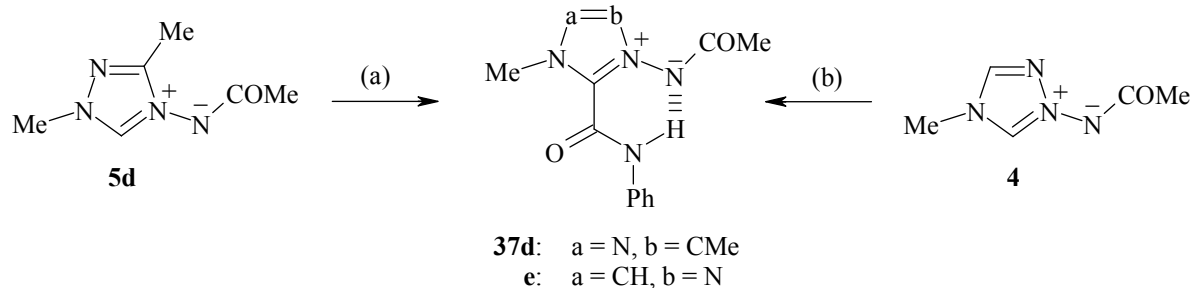
Reagenzien und Bedingungen: a) Ac_2O , AcOH , $110\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h; b) MeI , DMF , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h; c) Et_3N , Aceton

4.3.2. Verhalten gegenüber Phenylisocyanat

4.3.2.1. Azolium-*N*-aminide

Der Erwartung entsprechend reagieren auch die 5-unsubstituierten Aminide **4** und **5d** mit Phenylisocyanat leicht unter Ringcarbamylierung (Schema 35). Wie im Fall der Vertreter **5a,b** möglich (Schema 30), gelingt die Umsetzung von **5d** bereits bei Raumtemperatur. Das Aminid **4** erfordert wegen Schwerlöslichkeit jedoch mehrstündiges Erwärmen (ähnlich dem Isomer **5c**), ohne dass dies im Kern Reaktionsträgheit bedeutet. Die erhaltenen Produkte **37d,e** ergeben weitgehend übereinstimmende ^1H -NMR-Spektren; das Triazolproton des Isomers **37e** ist verständlicherweise nicht entschirmt und erscheint gegenüber der Ausgangsverbindung **4** sogar leicht hochfeldverschoben (vgl. Erörterung am Schluss von Abschnitt 4.2).

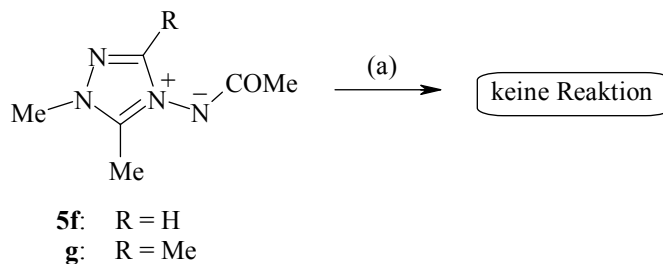
Schema 35



Reagenzien und Bedingungen: a) PhNCO, CHCl₃, 20 °C, 1 h; b) PhNCO, CHCl₃, 65 °C, 4 h

Anders als die Aminide **4** und **5a-d** sind die in 5-Stellung methylierten Derivate **5f,g** gegenüber Phenylisocyanat inert (Schema 36). Dies passt zur früheren Beobachtung, wonach Tetrazoliumaminide des konstitutionell verwandten Typs **2** wie die Verbindungen **2a** und **2b'** (s. S. 42) ebenfalls nicht reagieren. Sollte die in Lit.¹⁵ postulierte Struktur **34** zutreffen (Schema 29), hätten entsprechende *O*-derivatisierte Produkte auch aus **5f,g** entstehen müssen. Dies bestätigt die Erwartung, dass das Reaktionsgeschehen auf den Ring beschränkt ist und zwar auf C(5), denn der Vertreter **5f** wird trotz freier 3-Position nicht angegriffen.

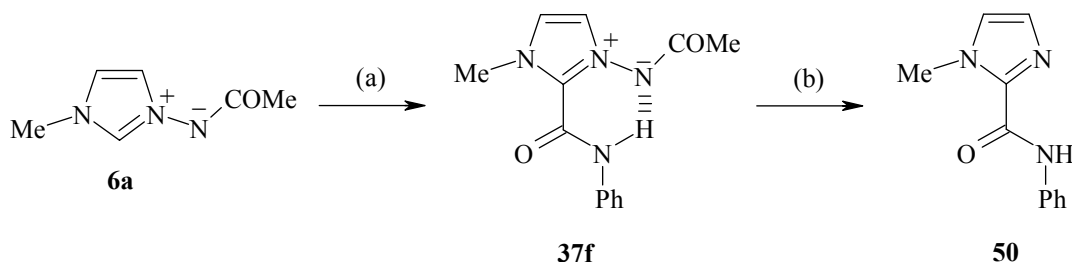
Schema 36



Reagenzien und Bedingungen: a) PhNCO, CHCl₃, 65 °C, 3 h

Verglichen mit den Triazoliumanaloga **5a-d**, erwies sich das zur Ringcarbamoylierung konstitutionell geeignete Imidazoliumaminid **6a** als deutlich weniger reaktiv: Obwohl im Reaktionsmedium gut löslich (anders als **4** und **5c**), musste das Aminid 24 Stunden erwärmt werden. Dennoch entstand das gewünschte Produkt **37f** in geringerer Ausbeute als die Analoga **a-e**. Spektroskopisch beobachtet man beim Wechsel von **6a** zu **37f** die erwarteten Tieffeldverschiebungen der Protonen von *N*-Methylgruppe und Imidazolium-Ring (δ 3.83 \rightarrow 4.22 und 7.32 \rightarrow 8.47 ppm). Saure Hydrolyse und Deaminierung führen planmäßig zu Verbindung **50**⁵⁸ (Schema 37).

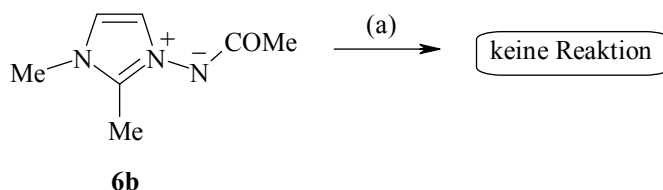
Schema 37



Reagenzien und Bedingungen: a) PhNCO , CHCl_3 , 65°C , 24 h;
b) ca. 12 N HCl , 20°C , dann NaNO_2 , 3 N HCl , 4°C

Auffälligerweise reagierte das Aminid **6a** mit Phenylisocyanat unter den obigen Bedingungen auch im Verhältnis 1 : 2. Hierbei entstand eine wenig stabile Verbindung, die neben der Carbanilidgruppierung des Hauptprodukts **37f** eine funktionalisierte Seitenkette aufweist, deren Konstitution eventuell jener in Verbindung **34** entspricht (Empfindlichkeit der Substanz erlaubte keine ausreichende Charakterisierung). Da vom Imidazolring ein schwächerer Elektronenzug ausgeht als von den stickstoffreicheren Systemen **4** und **5**, war zu prüfen, ob das methylanaloge Aminid **6b**, das über keine reaktive Ringposition verfügt, stattdessen der Seitenkettenreaktion unterliegt. Dies konnte experimentell ausgeschlossen werden.

Schema 38



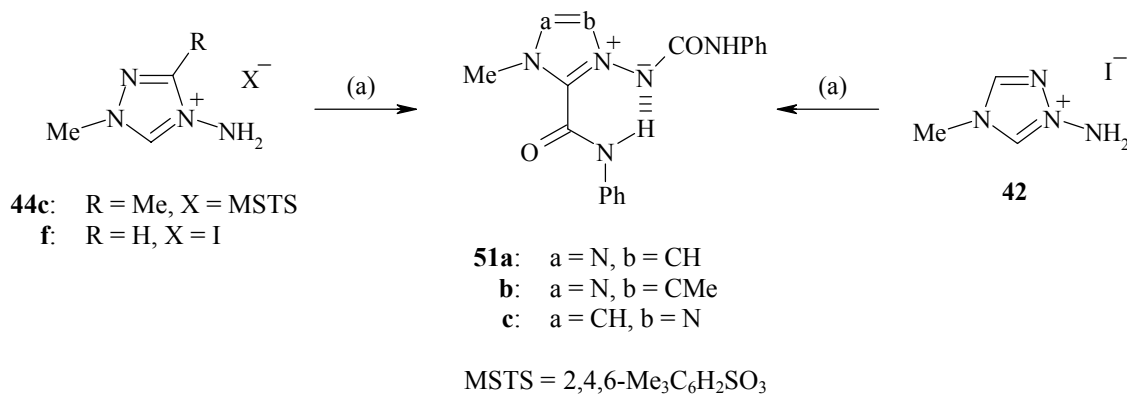
Reagenzien und Bedingungen: a) PhNCO , CHCl_3 , 65°C , 24 h

4.3.2.2. N-Aminoazolium-Salze

Im folgenden wird ergänzend untersucht, ob Ringcarbamoylierung durch Phenylisocyanat, wie im Fall der Aminide **4**, **5a-d** und **6a** beobachtet, auch bei den zugehörigen Aminoazolium-Salzen möglich ist. Angesichts der baseninduzierten Bildung des Bicyclus **38** durch intramolekulare Acylierung quaternierter (Triazolylamino)crotonsäure-ester und Verwandter⁴¹ gilt dies als wahrscheinlich.

Lässt man die isomeren Triazoliumsalze **42** und **44f** sowie den Vertreter **44c** mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Triethylamin reagieren, beobachtet man bereits bei Raumtemperatur rasche Umsetzung ^{*)}. Innerhalb einer Stunde erhält man Verbindungen des Typs **51** (Schema 39). Demnach war außer der gewünschten Anilidgruppierung

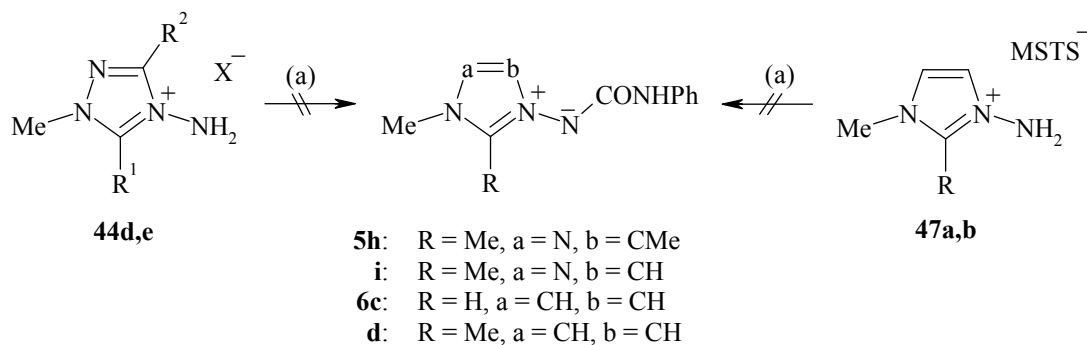
Schema 39



Reagenzien und Bedingungen: a) PhNCO/Et₃N, CH₂Cl₂, 20 °C, 1 h

auch die Carbamoylaminid-Funktion entstanden. Zur ausschließlichen Zweifachreaktion kam es sogar dann, wenn Reaktand und Reagenz in äquimolarem Verhältnis verwendet wurden. Es interessierte daher, in welcher Reihenfolge die beiden Gruppen eintreten:

Schema 40



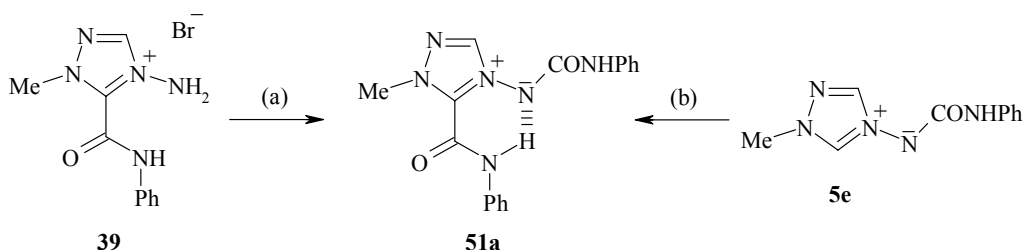
Substituentenschlüssel **44** und **47** s. S. 49

Reagenzien und Bedingungen: a) PhNCO/Et₃N, CHCl₃, 20 °C, 1 h

^{*)} Unter gleichen Bedingungen reagiert das formal verwandte 1,4-Dimethyl-1,2,4-triazolium-iodid übrigens nicht (s. Exp. Teil).

Geht der Ringsubstitution eine Seitenkettenfunktionalisierung voraus? In diesem Fall müsste aus **44e** unter den obigen Bedingungen das Carbamoylaminid **5h** entstehen und aus **44d** der Vertreter **5i** – in Analogie zur Bildung des Tetrazoliumaminids **2c** (S. 22). Im Experiment zeigten jedoch weder **44e** noch das sterisch weniger gehinderte Edukt **44d** eine sichtbare Veränderung ^{*)} (Schema 40). Demgegenüber erwies sich das durch Hydrolyse von **37c** erhaltene Aminotriazolium-Salz **39** (Schema 31) als hochreaktiv und lieferte das Produkt **51a** in gleicher Ausbeute wie der oben eingesetzte Reaktand **44f**. Prüft man umgekehrt das Verhalten des Carbamoylaminids **5e**, bleiben Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute deutlich hinter den Ergebnissen mit **44f** zurück ^{**)}.

Schema 41



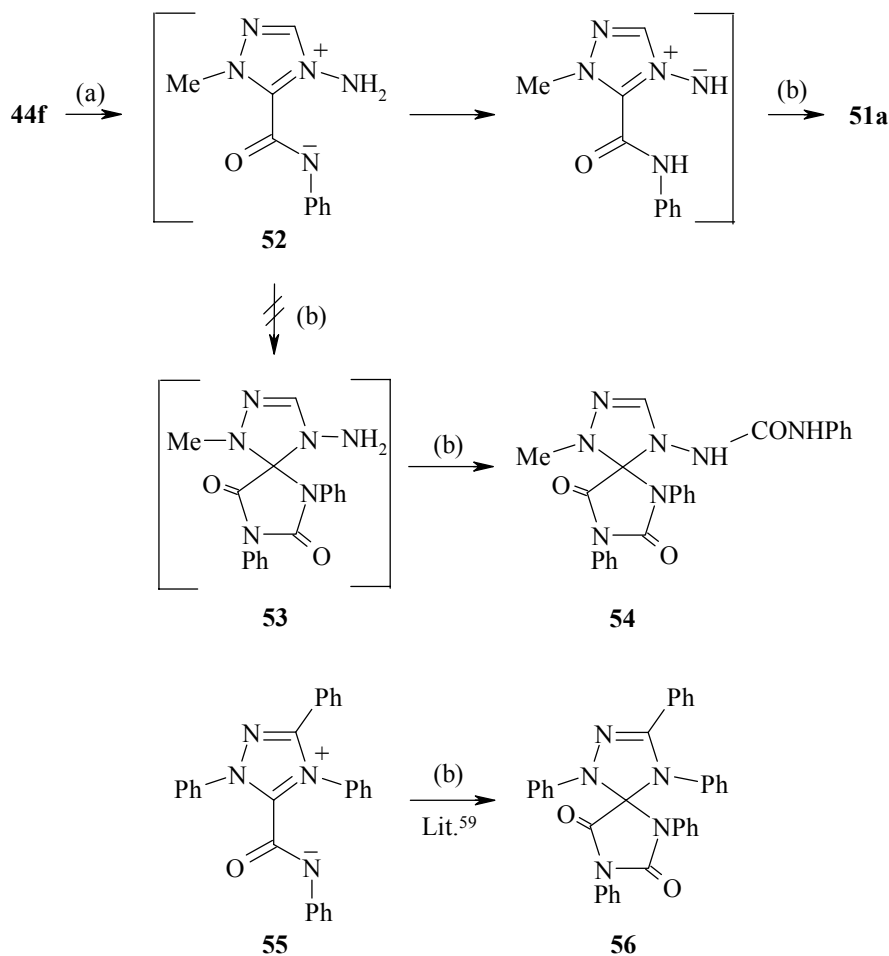
Reagenzien und Bedingungen: a) PhNCO / Et₃N, CH₂Cl₂, 20 °C, 0.5 h; b) PhNCO, CH₂Cl₂, 20 °C, 0.5 h

Hieraus folgt, dass die doppelte Carbamoylierung mit der Ringfunktionalisierung beginnt. Die Erstsitution scheint die anschließende Seitenkettenumwandlung zu begünstigen: Durch Akzeptorwirkung steigt die Acidität der Aminogruppe, zum anderen kann deren Deprotonierung intramolekular durch die anionische Anilidfunktion der Zwischenstufe **52** erfolgen (Schema 42). Dies würde verhindern, dass **52** entsprechend dem bekannten Vorgang **55** → **56**⁵⁹ zum Spiran **53** weiterreagiert und dann die 1:3-Verbindung **54** ergibt.

^{*)} Offenbar wegen unzureichender Acidität der umzuwandelnden Gruppe (vgl. S. 37).

^{**)} Das (gut lösliche) Carbamoylaminid **5e** erschien zugleich weniger reaktiv als die löslichen Acetyl-analoga der Reihe **5**. – Das in 5- (und 3-)Stellung substituierte Aminid **5h** ist erwartungsgemäß inert.

Schema 42



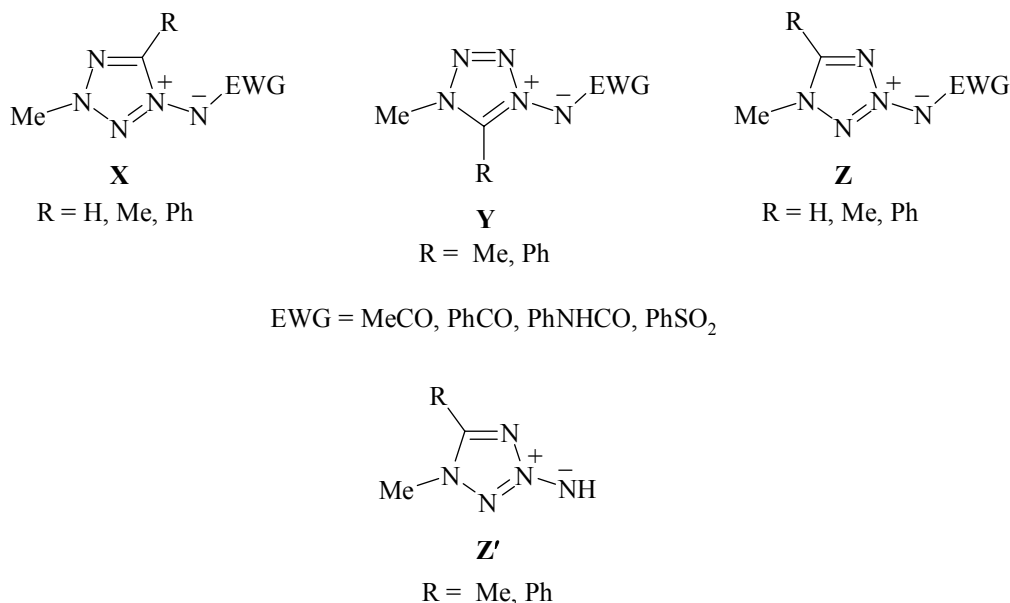
Reagenzien: a) Et₃N, PhNCO; b) PhNCO

Im Gegensatz zu den Triazoliumsalzen **42** und **44c,f** ist das Imidazoliumsalz **47a** gegenüber Phenylisocyanat / Triethylamin völlig unreaktiv (Schema 40). Dies entspricht früheren Beobachtungen ⁶⁰, wonach die kinetische Acidität von Azolium-Ionen bei Ersatz von Ringstickstoff durch Kohlenstoff beträchtlich sinkt ^{*)}. Verminderte Reaktionsbereitschaft war bereits oben beim entsprechenden Aminid **6a** aufgefallen. – Ebenso wenig wie beim Aminid **6b** (s.o.) kommt es beim 2-methylsubstituierten Imidazolium-Salz **47b** zur Seitenkettenumwandlung.

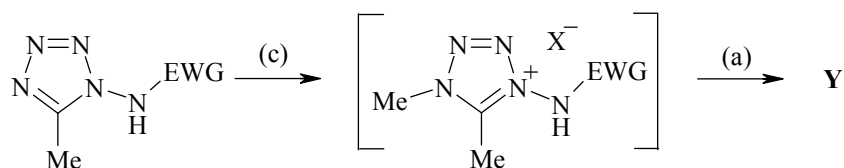
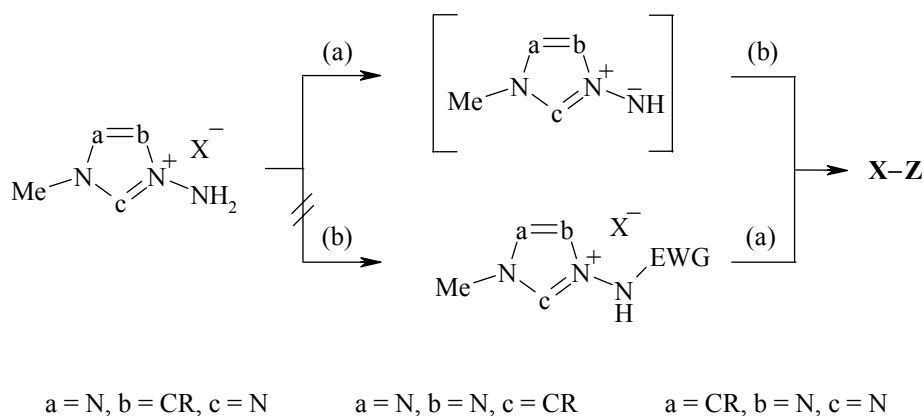
^{*)} Abnahme der Geschwindigkeit des basenkatalysierten H/D-Tauschs beim Wechsel vom 1,4-Dimethyl-1,2,4-triazolium- zum 1,3-Dimethylimidazolium-Ion um den Faktor >10⁴.

5. Zusammenfassung

Tetrazolium-*N*-aminide sind in drei stellungsisomeren Formen zugänglich, deren Aminidstickstoff zur Stabilisierung der negativen Ladung akzeptorsubstituiert ist (**X–Z**). Unsubstituierte Derivate – ein grundsätzlich seltener Fall – sind in der Reihe der 3-Aminide isolierbar (**Z'**), da hier bereits der Elektronenzug des Heterocylus ausreicht, doch ist deren Beständigkeit verglichen mit **X–Z** gering.



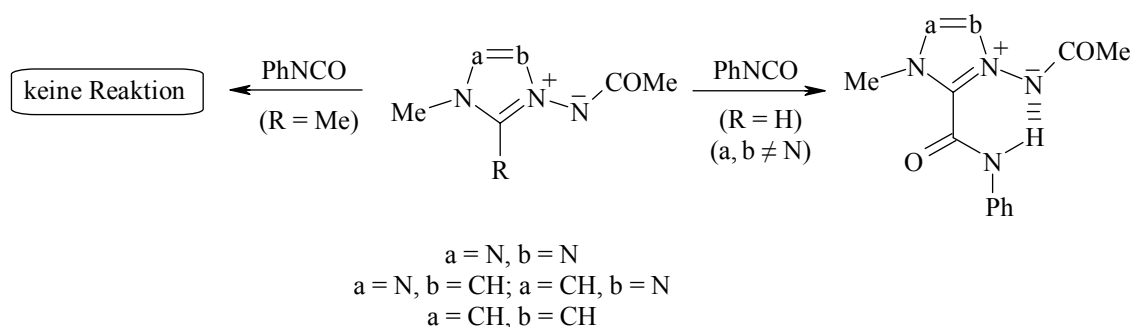
Ein umfassend geeignetes Syntheseverfahren für **X–Z** verläuft über entsprechende Aminotetrazolium-Salze. Deren Herstellung erfolgt je nach Reaktand durch Methylierung oder Aminierung nichtquartärer Tetrazole, wobei wegen der niedrigen Substratnucleophilie starke Elektrophile wie Dimethylsulfat und *O*-Mesitylsulfonylhydroxylamin (MSH) erforderlich sind. Zur Umwandlung der Aminogruppe muss der Weg über einleitende Deprotonierung (Triethylamin, Kaliumcarbonat) mit anschließender *in situ*-Funktionalisierung gewählt werden, da direkte Funktionalisierung der Aminogruppe mangels Nucleophilie nicht gelingt. Als alternativer Zugang zu bestimmten Aminiden des Typs **Y** kommt Quaternierung akzeptorsubstituierter Tetrazol-1-amine mit nachfolgender Deprotonierung in Betracht (die als Nebenprodukte auftretenden Derivate **X** sind nicht isolierbar). Ausweitung des Verfahrens auf entsprechende Tetrazol-2-amine scheitert jedoch an deren ungenügender Nucleophilie. – Das hier angewandte Prinzip der Seitenkettendeprotonierung als Weg zu **X–Z** schließt die Gewinnung *C*-unsubstituierter Vertreter des Typs **Y** aus, da vorzugsweise der Ring deprotoniert wird und dann in bekannter Weise zerfällt.



a) Deprotonierung; b) Funktionalisierung; c) Methylierung

Die Aminide **X–Z** (sowie **Z'**) sind farblose kristalline Verbindungen. *Ab initio*-Rechnungen zeigen, dass von den 5-Methyl-Derivaten (EWG = MeCO) nur der Vertreter der Reihe **Z** planar ist (Gaszustand); thermodynamisch ist der Typ **X** am stabilsten. In spektroskopischer Hinsicht entsprechen **X–Z** weitgehend bekannten Azolium-*N*-aminiden. So wird in den IR-Spektren die charakteristische Verschiebung der Carbonylabsorption nach niedrigeren Wellenzahlen und bei UV-Untersuchungen die negative Solvatochromie der sog. Charge-Transfer-Bande beobachtet. Durch den elektronenziehenden Einfluss des Heteroaromaten sind die Verbindungen **X–Z** schwächer basisch als analoge 1,2,4-Triazoliumaminide (etwa um den Faktor 10). Die unterschiedlich starke Akzeptorwirkung der drei Tetrazoliumsysteme hat allerdings keine entsprechende Abstufung der pK_s -Werte zur Folge. Eine planmäßige Systemabhängigkeit zeigen hingegen bestimmte UV- und NMR-Daten, was zur spektroskopischen Unterscheidung der Isomere dienen kann. Darüber hinaus wird der differierende Elektronenzug in der unterschiedlichen Nucleophilie des Aminidstickstoffs sichtbar: Beispielsweise verläuft die Methylierung von Acetyl-Derivaten im Fall **Z** deutlich langsamer, da hier der elektronegative Effekt des Rings am stärksten ist.

Gegenüber Phenylisocyanat ist die (akzeptorsubstituierte) Aminidfunktion inert. Dies zeigen z.B. Untersuchungen am Acetyl-Derivat von **Y** ($R = \text{Me}$) sowie Parallelexperimente mit den Analoga aus 1,2,4-Triazol- ($a = \text{N}$, $b = \text{CH}$; $a = \text{CH}$, $b = \text{N}$) und Imidazol-Reihe (a , $b = \text{CH}$). Triazolium- und Imidazoliumaminide des fraglichen Typs reagieren allerdings mit Phenylisocyanat bei Vorhandensein von aktiviertem Ringwasserstoff (an C zwischen substituierten N-Atomen). Hieraus resultieren Verbindungen mit ringständiger Anilidgruppierung bei intakter Aminidfunktion. Der Vorgang wurde für Azolium-*N*-aminide bisher nicht beschrieben, ist jedoch unerkannt vor längerem in der 1,2,4-Triazol-Reihe ($a = \text{N}$, $b = \text{CH}$; CH_2Ph , *n*-Bu statt Me) aufgetreten.



Ergänzenden Versuchen zufolge reagieren *N*-Aminotriazolium-Salze mit aktiviertem Ringwasserstoff (unter Zusatz von Base) in gleicher Weise, wobei hier die Phenylcarbamoylierung auch die Seitenkette erfasst (EWG = PhNHCO statt MeCO). Der Prozess ist nicht übertragbar auf entsprechende Imidazolium- und Tetrazolium-Salze (s.o.).

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeines

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Linström-Gerät. — Elementaranalyse: Carlo-Erba-Geräte; Elemental Analyzer 1106. — IR-Spektren: Thermo Nicolet FT-IR 200. — Kernresonanzspektren: ^1H -NMR-Spektren: Varian EM-390 (90 MHz); ^1H -NMR (400.13 MHz)- und ^{13}C -NMR (100.61 MHz): Bruker AM-400 und Bruker Advance DRX-400, einschließlich HMBC-Spektren; die Angabe der chemischen Verschiebung in ppm erfolgt nach der δ_{TMS} -Skala. — UV-Spektren: Analytik Jena Specord 200 UV/VIS-Spektrometer. — Potentiometrische Messungen: Methrom-Geräte: Titrino 702 SM, Stirrer 728 und kombinierte Glaselektrode Methrom 60203100. — Massenspektren: Finnigan-MAT 90 (70 eV). — Kieselgel 60 (Fa. Merck). — Anionenaustauscherharz: Ionenaustauscher III, Merck. — Dünnschicht-Chromatographie (DC): Polygram[®] SIL G/UV₂₅₄-Fertigfolien für die DC, 40 x 80 mm. — Petrolether: 30–75 °C. — Chemikalien: Handelsprodukte der Firmen Aldrich, Acros, Fluka und Merck. — Software: Windows XP, MS Word 97 und MS Excel (Fa. Microsoft), ISIS Draw Version 2.5 (MDL Information Systems Inc.), MDL CrossFire Commander V6 (MDL Information Systems GmbH). — Die Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln erfolgte nach den entsprechenden Angaben in Lit.⁶¹.

Die systematischen Namen der kationischen Ringsysteme beziehen sich auf die abgebildeten Grenzstrukturen.

Die folgenden Ausgangsstoffe wurden nach Literaturangaben hergestellt:

N-Acetylformamidinium-perchlorat⁶², 3,5-Dimethyl-4*H*-1,2,4-triazol-4-amin⁶³, 1,4-Dimethyl-1*H*-1,2,4-triazolium-iodid⁶⁴, *O*-Mesitylsulfonylhydroxylamin (MSH)¹⁴, *N*-Acetyl-1-benzyl-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**5a**)¹⁵, *N*-Acetyl-1-butyl-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**5b**)¹⁵, *N*-Acetyl-1-methyl-1*H*-imidazolium-3-aminid (**6a**)^{36a}, 2-Methyltetrazol (**16a**)¹⁹, 2,5-Dimethyltetrazol (**16b**)²⁰, 2-Methyl-5-phenyltetrazol (**16c**)²¹, 1-Methyltetrazol (**17a**)^{9c}, 1,5-Dimethyltetrazol (**17b**)²⁰, 1-Methyl-5-phenyltetrazol (**17c**)²¹,

Tetrazol-1-amin (**18a**)²², 5-Phenyltetrazol-1-amin (**18c**)²², Tetrazol-2-amin (**19a**)²², 5-Phenyltetrazol-2-amin (**19c**)²², 5-Methyltetrazol (**22b**)⁴⁵, 1,2,4-Triazol-1-amin (**41**)⁵², 3-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-4-amin (**43a**)⁵³, 1,3-Dimethyl-1,2,4-triazol (**43b**)⁵⁴, 4-Amino-1-methyl-1*H*-1,2,4-triazolium-iodid (**44f**)⁶⁵, 1-Phenyl-3-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)harnstoff (**46a**)^{27b}, 3-Amino-1-methyl-1*H*-imidazolium-mesitylensulfonat (**47a**)^{32a}, 3-Amino-1,2-dimethyl-1*H*-imidazolium-mesitylensulfonat (**47b**)^{32a}, *N*-(1,2,4-Triazol-1-yl)-acetamid (**48**)⁵⁷.

Danksagungen

Den Mitarbeitern der Analytischen Abteilung des Instituts für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen und die Aufnahme der IR-, UV- und NMR-Spektren (Varian EM-390).

Weiterhin gilt mein Dank den Spektroskopie-Laboratorien der Chemischen Institute der TU Braunschweig, namentlich Frau P. Holba-Schulz für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Frau D. Döring, Herrn Dr. U. Papke und Herrn Dr. H.-M. Schiebel für die Aufnahme der MS-Spektren.

Ferner danke ich den Studierenden Frau V. Heise, Frau T. Peters und Herrn F. Kölling, die im Rahmen ihrer Wahlpflichtarbeit und darüber hinaus als studentische Hilfskraft (T.P.) bei einigen Experimenten mitgewirkt haben.

6.2. Versuche zu Kapitel 2

Aminierung von 5-Methyltetrazol (22b): In Anlehnung an Lit.²² werden 8.40 g (100 mmol) **22b** und 23.3 g (220 mmol) Natriumcarbonat in 125 ml Wasser gelöst und auf 75 °C erwärmt. Dann tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 27.1 g (240 mmol) Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure in 50 ml Wasser zu und rührt anschließend 1 h bei 75 °C nach. Dann wird kontinuierlich mit Ethylacetat extrahiert (20 h). Nach dem Trocknen der org. Phase über Natriumsulfat trennt man das zurückbleibende Isomengemisch durch SC an Kieselgel. Es werden mit Ethylacetat / Dichlormethan (2:1) zunächst 2.41 g (24%) *5-Methyltetrazol-2-amin (19b)* und anschließend 2.85 g (29%) *5-Methyltetrazol-1-amin (18b)* eluiert.

18b: Schmp. 44 °C (Ethanol / Petrolether) (Lit.²⁵ 44–45 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3600–3100 (Halbwertbreite 500), 1636 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.54 (s, 3H), 5.65 (s, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.3 (q), 151.7 (s). — Spektroskopische Daten in Übereinstimmung mit Lit.¹⁷.

19b: Farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3306, 3179, 1622 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.46 (s, 3H), 6.57 (br s, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.0 (q), 161.6 (s). — Spektroskopische Daten in Übereinstimmung mit Lit.¹⁷.

N-Benzyliden-5-methyltetrazol-2-amin: In Anlehnung an Lit.²² werden 0.20 g (2 mmol) **19b** und eine Spur *p*-Toluolsulfonsäure in 10 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 0.21 g (2 mmol) Benzaldehyd lässt man bei 20 °C stehen. Nach 1 h wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.36 g (96%), Schmp. 70 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1598, 1572 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.61 (s, 3H), 7.48–7.53 (m, 2H), 7.56–7.61 (m, 1H), 7.93–7.97 (m, 2H), 9.26 (s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.9 (q), 128.8 [2C], 129.2 [2C] (je d), 130.8 (s), 132.9, 157.4 (je d), 161.1 (s).

C ₉ H ₉ N ₅	Ber.	C 57.74	H 4.85	N 37.41
(187.2)	Gef.	C 57.88	H 5.14	N 37.51

5-Methyltetrazol-1-amin (18b). — Eintopfreaktion: In Anlehnung an Lit.²⁴ werden 36.0 g (300 mmol) Benzaldehydhydrazon, 32.5 g (500 mmol) Natriumazid und 90 ml Triethyl-

orthoacetat zu 150 ml Essigsäure gegeben. Dann rührt man die Suspension kräftig bei 80 °C. Nach 6 h wird der Ansatz in 500 ml Wasser gegossen und der Niederschlag in 100 ml 6 N HCl suspendiert. Nach Wasserdampfdestillation neutralisiert man die klare Lösung mit 0.5 N NaOH, engt zur Trockne ein und extrahiert das Produkt mit Ethylacetat. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Es bleibt ein Öl zurück, das beim Abkühlen kristallisiert.

Ausbeute: 1.80 g (7%); Daten in Übereinstimmung mit obigen Angaben.

N-(5-Methyltetrazol-1-yl)acetamid (**20a**) und *N*-(5-Phenyltetrazol-1-yl)acetamid (**20e**): In Anlehnung an Lit.¹⁵ werden 5 mmol **18b** bzw. **18c** zusammen mit 0.61 g (6 mmol) Essigsäureanhydrid in 5 ml Essigsäure 6 h rückfließend erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein Öl zurück, welches nach kurzer Zeit erstarrt. Im Fall von **20e** reinigt man das Produkt durch SC an Kieselgel (Diethylether).

20a: Ausbeute: 0.55 g (78%), Schmp. 101 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3183, 1712 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 2.15 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 12.26 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 7.6, 20.5 (je q), 152.6, 168.7 (je s).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$	Ber.	C 34.04	H 5.00	N 49.62
(141.1)	Gef.	C 34.43	H 5.03	N 49.92

20e: Ausbeute: 0.40 g (39%), Schmp. 81 °C (Ethanol/Petrolether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3215, 1730 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.13 (s, 3H), 7.40–7.46 (m, 2H), 7.48–7.54 (m, 1H), 7.67–7.72 (m, 2H), 11.14 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.9 (q), 121.7 (s), 128.1 [2C], 129.1 [2C], 132.1 (je d), 153.9, 169.5 (je s).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$	Ber.	C 53.20	H 4.46	N 34.46
(203.2)	Gef.	C 53.09	H 4.46	N 35.02

N-Acetyl-*N*-(5-methyltetrazol-1-yl)acetamid (**23a**) und *N*-Acetyl-*N*-(5-phenyltetrazol-1-yl)acetamid (**23b**): In Anlehnung an Lit.²⁶ werden 5 mmol **18b** bzw. **18c** und 4.10 g (40 mmol) Acetanhydrid zum Rückfluss erwärmt. Nach 4 h engt man i. Vak. ein. Es bleibt ein farbloses Öl zurück, welches langsam kristallisiert.

23a: Ausbeute: 0.35 g (38%), Schmp. 74–76 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1749 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s, 6H), 2.48 (s, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.0, 24.5 [2C] (je q), 152.8, 168.2 [2C] (je s).

C ₆ H ₉ N ₅ O ₂	Ber.	C 39.34	H 4.95	N 38.23
(183.2)	Gef.	C 39.61	H 4.93	N 38.52

23b: Ausbeute: 0.16 g (21%), Schmp. 86–88 °C (Benzol/Diethylether) (Lit.²⁶ 90 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1760, 1743 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.36 (s, 6H), 7.53–7.58 (m, 2H), 7.60–7.65 (m, 1H), 7.72–7.76 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.7 [2C] (q), 121.6 (s), 127.7 [2C], 129.8 [2C], 132.7 (je d), 153.5, 168.6 [2C] (je s).

N-(5-Methyltetrazol-1-yl)benzamid (**20b**) und *N*-(5-Phenyltetrazol-1-yl)benzamid (**20f**): Man löst 4 mmol des Tetrazolamins **18b** bzw. **18c** in 10 ml Pyridin und gibt bei 20 °C unter Rühren tropfenweise 0.56 g (4 mmol) Benzoylchlorid dazu. Im Fall **20b** wird 1 h bei Raumtemperatur stehengelassen und für **20f** 72 h rückfließend erhitzt. Anschließend wird i. Vak. eingengt. Zum öligen Rückstand gibt man 5 ml Wasser und saugt ab.

20b: Ausbeute: 0.61 g (75%), Schmp. 121 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3466, 1704 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.45 (s, 3H), 7.51–7.56 (m, 2H), 7.62–7.67 (m, 1H), 8.03–8.06 (m, 2H), 11.66 (br s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.1 (q), 128.1 [2C], 129.1 [2C] (je d), 129.5 (s), 133.8 (d), 153.4, 165.7 (je s).

C ₉ H ₉ N ₅ O	Ber.	C 53.20	H 4.46	N 34.46
(203.2)	Gef.	C 53.18	H 4.41	N 34.69

20f: Ausbeute: 0.99 g (93%), Schmp. 135–136 °C (Ethanol/Wasser) (Lit.⁶⁶ 136–138 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3169, 1704 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.58–7.64 (m, 5H), 7.70–7.75 (m, 1H), 7.94–8.03 (m, 4H), 13.27 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 122.2 (s), 127.8 [2C], 127.9 [2C], 129.1 [2C], 129.4 [2C] (je d), 129.9 (s), 132.0, 133.5 (je d), 153.2, 165.6 (je s).

N-(5-Methyltetrazol-1-yl)benzolsulfonamid (**20d**): Eine Lösung von 0.20 g (2 mmol) **18b** und 0.36 g (2 mmol) Benzolsulfonylchlorid in 10 ml Pyridin wird 4 h zum Rückfluss erwärmt. Dann entfernt man das Lösungsmittel gründlich im i.Vak. Der nach Zugabe von 10 ml Wasser entstehende Niederschlag wird abgesaugt.

Ausbeute: 0.26 g (54%), Schmp. 180 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1366, 1183, 1173 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.47 (s, 3H), 7.65–7.69 (m, 2H), 7.73–7.82 (m, 3H), 11.5–13.3 (br, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 8.1 (q), 127.9 [2C], 129.7 [2C], 134.6 (je d), 136.7, 152.9 (je s).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 40.16	H 3.79	N 29.27
(239.3)	Gef.	C 40.27	H 3.69	N 29.07

Umsetzung von 19b,c mit Acetylchlorid / (subst.) Benzoylchlorid bzw. Benzolsulfonylchlorid. — *Allgemeine Vorschrift:* Man löst 10 mmol **19b** bzw. **19c** und 2.20 g (22 mmol) Triethylamin in 40 ml Diethylether. Dann wird unter Rühren bei 20 °C langsam eine Lösung von 20 mmol des betreffenden Reagenzes (s. u.) in 10 ml des gleichen Solvens zugetropft. Nach 1 h kühlt man auf 4 °C ab, filtriert und engt ein. Durch Anreiben des zurückbleibenden Öls kristallisiert das Produkt.

N-Acetyl-N-(5-methyltetrazol-2-yl)acetamid (24a): Reagenz: Acetylchlorid. — Ausbeute: 1.24 g (68%), Schmp. 56–57 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1758, 1740 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.33 (s, 6H), 2.65 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.4, 24.2 [2C] (q), 163.3, 168.4 [2C] (je s).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2$	Ber.	C 39.34	H 4.95	N 38.23
(183.2)	Gef.	C 39.37	H 4.99	N 38.31

N-Acetyl-N-(5-phenyltetrazol-2-yl)acetamid (24b): Reagenz: Acetylchlorid. — Ausbeute: 1.80 g (73%), Schmp. 68–69 °C (Methanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1762, 1742 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.37 (s, 6H), 7.50–7.55 (m, 3H), 8.16–8.22 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.3 [2C] (q), 126.2 (s), 127.1 [2C], 129.1 [2C], 131.3 (je d), 165.0, 168.4 [2C] (je s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$	Ber.	C 53.87	H 4.52	N 28.56
(245.2)	Gef.	C 53.78	H 4.58	N 28.59

N-Benzolsulfonyl-N-(5-methyltetrazol-2-yl)benzolsulfonamid (24c): Reagenz: Benzolsulfonylchlorid. — Ausbeute: 2.88 g (76%), Schmp. 115–117 °C (Zers.; Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1396, 1181 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.61 (s, 3H), 7.55–7.66 (m, 4H), 7.71–7.80 (m, 2H), 8.00–8.07 (m, 4H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.4 (q), 129.2 [4C], 129.4 [4C], 135.4 [2C] (je d), 137.3 [2C], 162.8 (je s).

$C_{14}H_{13}N_5O_4S_2$	Ber.	C 44.32	H 3.45	N 18.46
(379.4)	Gef.	C 44.36	H 3.44	N 18.40

[N-(5-Methyltetrazol-2-yl)benzimidoyl]benzoat (25a): Reagenz: Benzoylchlorid. — Ausbeute: 2.60 g (85%), Schmp. 93–95°C (Zers.; Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1762, 1626 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.40 (s, 3H), 7.45–7.76 (m, 6H), 8.08–8.19 (m, 4H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 11.1 (q), 127.5 (s), 128.6 [2C], 128.9 [2C], 129.0 [2C] (je d), 129.3 (s), 130.7 [2C], 133.6, 134.7 (je d), 154.2, 161.1, 162.3 (je s).

$C_{16}H_{13}N_5O_2$	Ber.	C 62.53	H 4.26	N 22.79
(307.3)	Gef.	C 62.21	H 4.32	N 22.84

[N-(5-Phenyltetrazol-2-yl)benzimidoyl]benzoat (25b): Reagenz: Benzoylchlorid. — Ausbeute: 3.50 g (95%), Schmp. 114 °C (Zers.; Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1748, 1678 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 7.23–7.31 (m, 2H), 7.33–7.38 (m, 1H), 7.48–7.65 (m, 5H), 7.72–7.76 (m, 3H), 8.15–8.18 (m, 2H), 8.21–8.24 (m, 2H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 126.6 (s), 126.7 [2C] (d), 127.7 (s), 128.68 [2C], 128.73 [2C], 129.02 [2C], 129.06 [2C] (je d), 129.4 (s), 130.5, 130.9 [2C], 133.6, 134.7 (je d), 153.6, 162.3, 162.7 (je s).

$C_{21}H_{15}N_5O_2$	Ber.	C 68.28	H 4.09	N 18.96
(369.4)	Gef.	C 68.29	H 4.18	N 19.20

[4-Methyl-N-(5-phenyltetrazol-2-yl)benzimidoyl]-4-methylbenzoat (25c): Reagenz: 4-Methylbenzoylchlorid. — Ausbeute: 3.26 g (82%), Schmp. 128–130 °C (Aceton). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1751 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.40 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 7.22–7.38 (m, 7H), 7.71–7.77 (m, 2H), 7.99–8.12 (m, 4H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 21.6, 21.7 (je q), 124.9, 126.48 (je s), 126.53 [2C] (d), 126.6 (s), 128.55 [2C], 128.58 [2C], 129.6 [2C], 129.7 [2C], 130.3, 130.8 [2C] (je d), 144.6, 145.7, 154.2, 162.3, 162.4 (je s).

$C_{23}H_{19}N_5O_2$	Ber.	C 69.51	H 4.82	N 17.62
(397.4)	Gef.	C 69.43	H 4.81	N 17.49

Hydrolyse der zweifach acylierten Tetrazole 24a–c und 25a,b. — *Allgemeine Vorschrift:* Eine Suspension von 5 mmol des betreffenden Tetrazols in 30 ml 2 N KOH wird bei 80 °C gerührt. Nach 4 h säuert man die klare Lösung mit 12 N HCl an, saugt im Falle eines Niederschlags ab oder extrahiert mit Dichlormethan.

N-(5-Methyltetrazol-2-yl)acetamid (**21a**): Ausbeute: 0.51 g (72%), Schmp. 95–96 °C (Diethylether/Petrolether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3171, 1728 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.19 (br s, 3H), 2.54 (s, 3H), 10.24 (br s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.2, 20.7 (je q), 162.5, 169.4 (je s).

C ₄ H ₇ N ₅ O	Ber.	C 34.04	H 5.00	N 49.62
(141.1)	Gef.	C 33.86	H 5.02	N 49.60

N-(5-Methyltetrazol-2-yl)benzamid (**21b**): Ausbeute: 0.97 g (95%), Schmp. 124–125°C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3182, 1680 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.42 (s, 3H), 7.38–7.47 (m, 2H), 7.54–7.64 (m, 1H), 7.81–7.89 (m, 2H), 11.31 (s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.1 (q), 128.0 [2C], 129.0 [2C] (je d), 129.6 (s), 133.7 (d), 162.4, 166.6 (je s).

C ₉ H ₉ N ₅ O	Ber.	C 53.20	H 4.46	N 34.46
(203.2)	Gef.	C 53.37	H 4.47	N 34.28

N-(5-Methyltetrazol-2-yl)benzolsulfonamid (**21d**): Ausbeute: 0.90 g (75%), Schmp. 114–115°C (Ethanol/Wasser). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1372, 1185 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.49 (s, 3H), 7.53–7.58 (m, 2H), 7.67–7.77 (m, 1H), 7.79–7.83 (m, 2H), 9.96 (br s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.1 (q), 128.5 [2C], 129.5 [2C], 134.7 (je d), 136.0 (s), 162.5 (s).

C ₈ H ₉ N ₅ O ₂ S	Ber.	C 40.16	H 3.79	N 29.27
(239.3)	Gef.	C 40.03	H 3.77	N 29.39

N-(5-Phenyltetrazol-2-yl)acetamid (**21e**): Ausbeute: 0.80 g (79%), Schmp. 87–89 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3178, 1688 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.16 (s, 3H), 7.38–7.48 (m, 3H), 7.97–8.13 (m, 2H), 10.80 (br s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.8 (q), 126.2 (s), 126.8 [2C], 129.0 [2C], 131.0 (je d), 164.1, 169.6 (je s).

C ₉ H ₉ N ₅ O	Ber.	C 53.20	H 4.46	N 34.46
(203.2)	Gef.	C 53.31	H 4.53	N 34.66

N-(5-Phenyltetrazol-2-yl)benzamid (**21f**): Ausbeute: 1.20 g (90%), Schmp. 147 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3206, 1674 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.61–7.68 (m, 5H), 7.73–7.78 (m, 1H), 8.03–8.07 (m, 2H), 8.13–8.17 (m, 2H), 13.70 (br s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 126.3 (s), 126.4 [2C], 128.1 [2C], 129.1 [2C], 129.4 [2C]

(je d), 129.9 (s), 131.1, 133.6 (je d), 163.3, 166.0 (je s). — MS (FAB; pos., NBA): m/z (%) = 266 $[M+H]^+$ (86), 264 $[M-H]^+$ (100), 105 (100).

$C_{14}H_{11}N_5O$	Ber.	C 63.39	H 4.18	N 26.40
(265.2)	Gef.	C 63.04	H 4.13	N 26.13

Tetrazolylharnstoffe 20c,g und 21c,g. — *Allgemeine Vorschrift:* Man löst 2 mmol des betreffenden Tetrazols **18c** bzw. **19b,c** in 5 ml Pyridin sowie **18b** in 5 ml Dichlormethan und tropft anschließend langsam unter Rühren 0.24 g (2 mmol) Phenylisocyanat dazu. Dann wird in den Fällen **20c** bzw. **21c,g** 1 h bei 20 °C und für **20g** 6 h unter Rückfluss weitergerührt und das Lösungsmittel anschließend i.Vak. entfernt. Das Produkt **20c** wird direkt umkristallisiert, in den übrigen Fällen reinigt man zunächst mittels SC an Kieselgel (Ethylacetat).

1-(5-Methyltetrazol-1-yl)-3-phenylharnstoff (20c): Ausbeute: 0.30 g (69%), Schmp. 202 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3332, 3194, 1676, 1597, 1545 cm^{-1} . — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 2.44 (s, 3H), 7.03–7.08 (m, 1H), 7.29–7.35 (m, 2H), 7.46–7.50 (m, 2H), 9.77 (s, 1H), 10.54 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 7.8 (q), 119.1 [2C], 123.1, 128.9 [2C] (je d), 138.5, 152.6, 153.2 (je s).

$C_9H_{10}N_6O$	Ber.	C 49.54	H 4.62	N 38.51
(218.2)	Gef.	C 49.67	H 4.64	N 38.61

1-Phenyl-3-(5-phenyltetrazol-1-yl)harnstoff (20g): Ausbeute: 0.32 g (57%), Schmp. 150–151 °C (Ethanol/Wasser). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3378, 3187, 1731 cm^{-1} . — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 6.95–7.05 (m, 1H), 7.20–7.35 (m, 2H), 7.40–7.48 (m, 2H), 7.57–7.67 (m, 3H), 7.90–8.05 (m, 2H), 9.84 (s, 1H), 10.82 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 119.0 [2C] (d), 122.6 (s), 123.1, 128.0 [2C], 128.8 [2C], 129.2 [2C], 131.8 (je d), 138.3, 152.6, 153.3 (je s).

$C_{14}H_{12}N_6O$	Ber.	C 59.99	H 4.32	N 29.98
(280.3)	Gef.	C 59.96	H 4.34	N 29.80

1-(5-Methyltetrazol-2-yl)-3-phenylharnstoff (21c): Ausbeute: 0.34 g (78%), Schmp. 214 °C (Zers.; Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300, 3184, 1663 cm^{-1} . — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 2.51 (s, 3H), 6.99–7.10 (m, 1H), 7.25–7.37 (m, 2H), 7.43–7.53 (m, 2H), 9.69 (s, 1H), 11.23 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 10.7 (q), 119.2 [2C],

123.1, 128.8 [2C] (je d), 138.4, 152.9, 161.3 (je s). — MS (EI): m/z (%) = 218 [M^+] (4), 119 (100).

$C_9H_{10}N_6O$	Ber.	C 49.54	H 4.62	N 38.51
(218.2)	Gef.	C 49.68	H 4.63	N 38.88

1-Phenyl-3-(5-phenyltetrazol-2-yl)harnstoff (21g): Ausbeute: 0.24 g (43%); Schmp. 156–158 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3339, 3261, 1673 cm^{-1} . — 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 7.04–7.09 (m, 1H), 7.31–7.35 (m, 2H), 7.50–7.53 (m, 2H), 7.59–7.62 (m, 3H), 8.11–8.14 (m, 2H), 9.82 (s, 1H), 11.43 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 119.3 [2C], 123.2, 126.3 [2C] (je d), 126.5 (s), 128.8 [2C], 129.4 [2C], 130.9 (je d), 138.4, 152.9, 162.8 (je s).

$C_{14}H_{12}N_6O$	Ber.	C 59.99	H 4.32	N 29.98
(280.3)	Gef.	C 60.18	H 4.18	N 29.66

Aminotetrazoliums Salze 13c, 14b,c und 15a-c durch Methylierung. — *Allgemeine Vorschrift:* Eine Lösung oder Suspension von 2 mmol des betreffenden Tetrazolamins **18b,c** oder **19a-c** in 2 ml (*ca.* 20 mmol) Dimethylsulfat wird 24 h (in den Fällen **18c** und **19c**: 120 h) bei 20 °C stengelassen. Dann gibt man 10 ml Diethylether hinzu ^{*)} und trennt im Fall von **15a** den Niederschlag ab; in den übrigen Fällen wird zunächst wiederholt mit Wasser extrahiert, die vereinigten wässrigen Auszüge auf die Hälfte eingengt, und die konzentrierte Salzlösung über eine zuvor mit Bromid (für **14b**: Iodid) gesättigte Säule aus Anionenaustauscherharz gegeben. Die erhaltene Lösung bringt man i. Vak. zur Trockne und kristallisiert den Rückstand um. Für **13c** wird das dabei erhaltene Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand nochmals aus Ethanol umkristallisiert.

4-Amino-2-methyl-5-phenyl-2H-tetrazolium-bromid (13c): Ausbeute: 0.14 g (27%), Schmp. 166–169 °C (Zers.; Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3250–2750 (br), 3113, 3013, 1623 cm^{-1} . — 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 4.69 (s, 3H), 7.67–7.85 (m, 3H), 8.17–8.26 (m, 2H), 8.47 (s, 2H). — ^{13}C -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 43.7 (q), 119.8 (s), 129.32 [2C], 129.34 [2C], 133.5 (je d), 154.6 (s).

^{*)} Zur Ermittlung des jeweiligen Isomerenverhältnisses **13**/**14** (s. S. 13: Tab. 1) dekantierte man das Lösungsmittel und untersuchte den Rückstand 1H -NMR-spektroskopisch; die Bestimmung erfolgte anhand der Signale der *N*-ständigen Methylgruppe ($[D_6]$ DMSO; δ -Werte): 4.59 (**13a**)/4.27 (**14a**); 4.54 (**13b**)/4.20 (**14b**); 4.65 (**13c**)/4.25 (**14c**); hier **a-c**: X = MeOSO₃.

$[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5]\text{Br}$	Ber.	C 37.52	H 3.94	N 27.35
(256.1)	Gef.	C 37.35	H 3.82	N 27.42

4-Amino-1,5-dimethyl-1H-tetrazolium-iodid (14b): Ausbeute: 0.29 g (60%), Schmp. 122 °C (Ethanol/Diethylether) (Lit.¹⁷ 121 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3240, 1625 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.79$ (s, 3H), 4.23 (s, 3H), 7.73 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.7, 37.0$ (je q), 151.2 (s). — NMR-Spektren in Übereinstimmung mit Lit.¹⁷.

$[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_5]\text{I}$	Ber.	C 14.95	H 3.35	N 29.06
(241.0)	Gef.	C 15.00	H 3.29	N 29.20

4-Amino-1-methyl-5-phenyl-1H-tetrazolium-bromid (14c): Ausbeute: 0.15 g (29%), Schmp. 112–113 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3349, 3130, 3050, 1630 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.27$ (s, 3H), 7.75–7.80 (m, 2H), 7.84–7.89 (m, 1H), 8.01–8.04 (m, 2H), 8.08 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 38.0$ (q), 116.1 (s), 129.1 [2C], 131.0 [2C], 133.9 (je d), 148.7 (s).

$[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5]\text{Br}$	Ber.	C 37.52	H 3.94	N 27.35
(256.1)	Gef.	C 37.64	H 3.93	N 27.52

3-Amino-1-methyl-1H-tetrazolium-methylsulfat (15a): Ausbeute: 0.37 g (88%), Schmp. 96–97 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3075, 2963, 1254, 1222 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.38$ (s, 3H), 4.21 (s, 3H), 9.96 (s, 1H), 10.04 (br s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 37.3, 52.8$ (je q), 147.8 (d).

$[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5][\text{CH}_3\text{O}_4\text{S}]$	Ber.	C 17.06	H 4.30	N 33.16
(211.2)	Gef.	C 17.11	H 4.27	N 33.25

3-Amino-1,5-dimethyl-1H-tetrazolium-bromid (15b): Ausbeute: 0.27 g (70%), Schmp. 150–153 °C (Zers.; Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3142, 2990 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.68$ (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 9.94 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 9.2, 35.8$ (je q), 157.3 (s).

$[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_5]\text{Br}$	Ber.	C 18.57	H 4.16	N 36.09
(194.0)	Gef.	C 18.51	H 4.18	N 35.69

3-Amino-1-methyl-5-phenyl-1H-tetrazolium-bromid (15c): Ausbeute: 0.22 g (43%), Schmp. 164 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3250–3750 (br), 3124, 2944, 1607 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.28 (s, 3H), 7.72–7.76 (m, 2H), 7.78–7.83 (m, 1H), 7.92–7.96 (m, 2H), 10.23 (s, 2H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 37.6 (q), 120.0 (s), 129.533 [2C], 129.537 [2C], 133.2 (je d), 156.5 (s).

[C ₈ H ₁₀ N ₅]Br	Ber.	C 37.52	H 3.94	N 27.35
(256.1)	Gef.	C 37.22	H 3.81	N 27.16

Aminotetrazoliums Salze 13b und 14a,d durch Aminierung. — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 6 mmol des betreffenden Methyltetrazols **16b** oder **17a,b** in 50 ml Dichlormethan werden 1.28 g (6 mmol) MSH gegeben und 24 h bei 20 °C stehengelassen^{*)}. Anschließend schüttelt man mit Wasser (1 x 20 ml, 2 x 10 ml) aus und engt die vereinigten wässrigen Phasen i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit wenig Diethylether gewaschen und umkristallisiert.

4-Amino-2,5-dimethyl-2H-tetrazolium-mesitylensulfonat (13b): Ausbeute: 0.51 g (27%), Schmp. 167–168 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3232, 1602, 1215, 1177 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.17 (s, 3H), 2.48 (s, 6H), 2.64 (s, 3H), 4.50 (s, 3H), 6.75 (s, 2H), 8.00 (br s, 2H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.5, 20.2, 22.6 [2C], 43.1 (je q), 129.9 [2C] (d), 135.9 [2C], 136.5, 142.3, 156.3 (je s).

[C ₃ H ₈ N ₅][C ₉ H ₁₁ O ₃ S]	Ber.	C 45.99	H 6.11	N 22.35
(313.4)	Gef.	C 46.08	H 6.17	N 21.93

4-Amino-1-methyl-1H-tetrazolium-mesitylensulfonat (14a): Ausbeute: 0.38 g (21%), Schmp. 142 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3192, 3045, 1687, 1601, 1220, 1181 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.17 (s, 3H), 2.49 (s, 6H), 4.26 (s, 3H), 6.76 (s, 2H), 8.06 (br s, 2H), 11.08 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 20.2, 22.7 [2C], 37.6 (je q), 129.9 [2C] (d), 135.9 [2C], 136.6 (s), 141.2 (d), 142.1 (s).

[C ₂ H ₆ N ₅][C ₉ H ₁₁ O ₃ S]	Ber.	C 44.14	H 5.72	N 23.40
(299.4)	Gef.	C 44.27	H 5.82	N 23.40

^{*)} Zur Bestimmung des jeweiligen Isomerenverhältnisses **14/15** (s. S. 13; Tab. 1) ließ man die Reaktionslösung vor der wässrigen Aufarbeitung bei 20 °C eindunsten und verglich die Intensitäten der ¹H-NMR-Signale der jeweiligen *N*-ständigen Methylgruppen ([D₆]DMSO; δ -Werte): 4.20 (**14a**) / 4.27 (**15a**); 4.19 (**14b**) / 4.25 (**15b**); 4.17 (**14c**) / 4.25 (**15c**); hier **a-c**: X = 2,4,6-Me₃C₆H₂SO₃.

4-Amino-1,5-dimethyl-1H-tetrazolium-mesitylsulfonat (14d): Ausbeute: 0.45 g (24%), Schmp. 143 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3252, 3148, 1621, 1228, 1181 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.16 (s, 3H), 2.45 (s, 6H), 2.74 (s, 3H), 4.17 (s, 3H), 6.74 (s, 2H), 7.72 (s, 2H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.2, 20.2, 22.6 [2C], 36.7 (je q), 129.9 [2C] (d), 135.8 [2C], 136.4, 142.3, 151.2 (je s).

[C ₃ H ₈ N ₅][C ₉ H ₁₁ O ₃ S]	Ber.	C 45.99	H 6.11	N 22.35
(313.4)	Gef.	C 46.06	H 6.14	N 22.32

4-Amino-1-benzyl-5-methyl-1H-tetrazolium-bromid (14b'): 0.20 g (2 mmol) Tetrazolamin **18b** werden in 5 ml Ethanol gelöst, 0.43 g (2.5 mmol) Benzylbromid zugegeben und 6 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man bis zur einsetzenden Trübung mit Diethylether, kühlt und saugt die sich bildenden Kristalle ab.

Ausbeute: 0.34 g (63%), Schmp. 146 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3170, 3045, 1634 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.89 (s, 3H), 5.91 (s, 2H), 7.42–7.48 (m, 3H), 7.51–7.54 (m, 2H), 7.72 (s, 2H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.9 (q), 53.2 (t), 128.9 [2C], 129.1, 129.2 [2C] (je d), 131.7, 151.2 (je s).

[C ₉ H ₁₂ N ₅]Br	Ber.	C 40.02	H 4.48	N 25.93
(270.1)	Gef.	C 40.17	H 4.53	N 25.78

Seitenkettenmethylierung der Tetrazolyamide bzw. -harnstoffe 20a-g, 21b-e und 21g. — *Allgemeine Vorschrift*: Es wird 1 mmol des betreffenden Tetrazols **20** bzw. **21** zu einer Lösung von 1.00 g K₂CO₃ in 10 ml Wasser gegeben. Dann tropft man unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur 0.5 ml (ca. 5 mmol) Dimethylsulfat dazu und trennt den Niederschlag nach 0.5 h ab; für **30b** wird i.Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand durch SC an Kieselgel (Dichlormethan) gereinigt. Im Fall **20a** resultiert ein nicht trennbares 1:1:1-Gemisch aus *N-Methyl-N-(5-methyltetrazol-1-yl)acetamid (29a)*, *2,5-Dimethyl-4-(N-methylacetamido)-2H-tetrazolium-methylsulfat (26a)* und *1,5-Dimethyl-4-(N-methylacetamido)-1H-tetrazolium-methylsulfat (27a)*.

26a/27a/29a: ¹H-NMR [D₆]DMSO (90 MHz): δ = 1.79 (s, 1H, **29a**), 2.31 (s, 2H, **26a**), 2.55 (s, 2H, **26b**), 2.78 (s, 1H), 2.89 (s, 1H), 3.38 (s, 1H), 3.55 (br s, 5H), 4.25 (s, 1H, **26a**), 4.50 (s, 1H, **26b**).

N-Methyl-*N*-(5-methyltetrazol-1-yl)benzamid (**29b**): Ausbeute: 0.08 g (37%), Schmp. 88–90 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1697 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 7.29–7.49 (m, 5H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.1, 38.9 (je q), 127.3 [2C], 128.7 [2C] (je d), 131.3 (s), 131.8 (d), 151.3, 169.6 (je s).

C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 55.14	H 5.10	N 32.39

1-Methyl-1-(5-methyltetrazol-1-yl)-3-phenylharnstoff (**29c**): Ausbeute: 0.20 g (86%), Schmp. 139–141 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3353, 3287 (w), 1708, 1688 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.49 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 7.05–7.10 (m, 1H), 7.28–7.33 (m, 2H), 7.43–7.47 (m, 2H), 9.18 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.9, 39.5 (je q), 121.0 [2C], 123.7, 128.5 [2C] (je d), 138.2, 152.9, 153.3 (je s).

C ₁₀ H ₁₂ N ₆ O	Ber.	C 51.72	H 5.21	N 36.19
(232.2)	Gef.	C 51.82	H 5.22	N 36.68

N-Methyl-*N*-(5-methyltetrazol-1-yl)benzolsulfonamid (**29d**): Ausbeute: 0.16 g (63%), Schmp. 178–179 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1369, 1170 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.68 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 7.59–7.64 (m, 2H), 7.67–7.72 (m, 2H), 7.75–7.79 (m, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.8, 40.2 (je q), 129.5 [2C], 129.6 [2C] (je d), 132.5 (s), 135.1 (d), 153.1 (s).

C ₉ H ₁₁ N ₅ OS	Ber.	C 42.68	H 4.38	N 27.65
(253.3)	Gef.	C 42.86	H 4.50	N 27.86

N-Methyl-*N*-(5-phenyltetrazol-1-yl)acetamid (**29e**): Ausbeute: 0.13 g (60%), Schmp. 91–93 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 7.56–7.68 (m, 3H), 7.94–8.00 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.3, 37.1 (je q), 121.6 (s), 127.5 [2C], 129.8 [2C], 132.7 (je d), 151.6, 170.6 (je s).

C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 54.89	H 5.09	N 32.15

N-Methyl-*N*-(5-phenyltetrazol-1-yl)benzamid (**29f**): Ausbeute: 0.24 g (86%), Schmp. 115–117 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.72 (s, 3H), 7.05–7.38 (m, 5H), 7.46–7.60 (m, 3H), 7.70–7.78 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 39.1$ (q), 121.9 (s), 127.0 [2C], 127.6 [2C], 128.4 [2C], 129.4 [2C] (je d), 131.3 (s), 131.5, 132.2 (je d), 152.0, 169.9 (je s).

$C_{15}H_{13}N_5O$	Ber.	C 64.51	H 4.69	N 25.07
(279.3)	Gef.	C 64.46	H 4.72	N 25.32

1-Methyl-3-phenyl-1-(5-phenyltetrazol-1-yl)harnstoff (29g): Ausbeute: 0.22 g (75%), Schmp. 186–188 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3318, 1706\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 3.53$ (s, 3H), 7.05–7.09 (m, 1H), 7.27–7.33 (m, 2H), 7.43–7.46 (m, 2H), 7.63–7.68 (m, 3H), 7.96–7.99 (m, 2H), 9.39 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 39.5$ (q), 120.9 [2C] (d), 122.4 (s), 123.8, 127.9 [2C], 128.5 [2C], 129.3 [2C], 132.0 (je d), 138.1, 152.5, 153.4 (je s).

$C_{15}H_{14}N_6O$	Ber.	C 61.21	H 4.79	N 28.55
(294.3)	Gef.	C 61.10	H 4.82	N 28.72

N-Methyl-N-(5-methyltetrazol-2-yl)benzamid (30b): Ausbeute: 0.06 g (28%), farbloses Öl. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1698\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.47$ (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 7.23–7.47 (m, 5H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.1, 38.9$ (je q), 127.6 [2C], 128.3 [2C], 131.6 (je d), 131.9, 162.4, 170.1 (je s).

$C_{10}H_{11}N_5O$	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 55.43	H 5.26	N 31.75

1-Methyl-1-(5-methyltetrazol-2-yl)-3-phenylharnstoff (30c): Ausbeute: 0.19 g (82%), Schmp. 94–96 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3287, 1709\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 2.54$ (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 7.04–7.13 (m, 1H), 7.25–7.36 (m, 2H), 7.41–7.49 (m, 2H), 9.19 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 11.0, 39.5$ (je q), 121.0 [2C], 123.8, 128.5 [2C] (je d), 138.1, 153.5, 161.9 (je s).

$C_{10}H_{12}N_6O$	Ber.	C 51.72	H 5.21	N 36.19
(232.2)	Gef.	C 51.63	H 5.12	N 36.66

N-Methyl-N-(5-methyltetrazol-2-yl)benzolsulfonamid (30d): Ausbeute: 0.20 g (79%), Schmp. 110–112 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1367, 1168\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.54$ (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 7.59–7.64 (m, 2H), 7.73–7.82 (m, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 11.2, 40.0$ (je q), 129.3 [2C], 129.4 [2C] (je d), 133.6 (s), 134.7 (d), 162.1 (s).

C ₉ H ₁₁ N ₅ OS	Ber.	C 42.68	H 4.38	N 27.65
(253.3)	Gef.	C 42.93	H 4.42	N 27.90

N-Methyl-*N*-(5-phenyltetrazol-2-yl)acetamid (**30e**): Ausbeute: 0.17 g (78%), Schmp. 83–84 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1709 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.86 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 7.51–7.57 (m, 3H), 8.16–8.22 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.8, 37.0 (je q), 126.2 (s), 126.8 [2C], 129.0 [2C], 131.1 (je d), 164.5, 170.1 (je s).

C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 55.31	H 5.16	N 32.60

1-Methyl-3-phenyl-1-(5-phenyltetrazol-2-yl)harnstoff (**30g**): Ausbeute: 0.23 g (78%), Schmp. 109 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3308, 1677 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.60 (s, 3H), 7.05–7.12 (m, 1H), 7.28–7.35 (m, 2H), 7.43–7.48 (m, 2H), 7.57–7.64 (m, 3H), 8.12–8.17 (m, 2H), 9.30 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 39.6 (q), 121.1 [2C], 123.9, 126.4 [2C] (je d), 126.5 (s), 128.6 [2C], 129.3 [2C], 131.0 (je d), 138.1, 153.4, 163.2 (je s). — MS (FAB; pos., NBA): *m/z* (%) = 295 [M+H]⁺ (100), 176 (30), 120 (65), 104 (78).

C ₁₅ H ₁₄ N ₆ O	Ber.	C 61.22	H 4.79	N 28.55
(294.3)	Gef.	C 61.00	H 4.84	N 28.49

Seitenkettenmethylierung der Tetrazolylamide 20a und 21a,e. — Allgemeine Vorschrift: Es wird 1 mmol des betreffenden Tetrazols **20** bzw. **21** in 50 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 1.00 g K₂CO₃ und 0.13 g (1 mmol) Dimethylsulfat wird 4 h unter kräftigem Rühren zum Rückfluss erhitzt, filtriert und i. Vak. eingengt. Man reinigt den Rückstand durch SC an Kieselgel (Dichlormethan).

N-Methyl-*N*-(5-methyltetrazol-1-yl)acetamid (**29a**): Ausbeute: 0.13 g (84%), farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 3.44 (s, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.1, 19.9, 37.0 (je q), 151.5, 170.3 (je s).

C ₅ H ₉ N ₅ O	Ber.	C 38.71	H 5.85	N 45.13
(155.2)	Gef.	C 38.79	H 6.00	N 45.07

N-Methyl-*N*-(5-methyltetrazol-2-yl)acetamid (**30a**): Ausbeute: 0.11 g (71%), farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1716 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.79 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 3.48 (s, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.3, 19.8, 37.0 (je q), 162.9, 170.2 (je s).

C ₅ H ₉ N ₅ O	Ber.	C 38.71	H 5.85	N 45.13
(155.2)	Gef.	C 38.95	H 5.83	N 45.05

N-Methyl-*N*-(5-phenyltetrazol-2-yl)benzamid (**30f**): Ausbeute: 0.10 g (36%), farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1697 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.68 (s, 3H), 7.23–7.28 (m, 2H), 7.32–7.36 (m, 1H), 7.46–7.51 (m, 5H), 8.05–8.08 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 38.6 (q), 126.0 (s), 126.5 [2C], 127.2 [2C], 128.2 [2C], 128.6 [2C], 130.6, 131.3 (je d), 131.5, 163.7, 169.7 (je s).

C ₁₅ H ₁₃ N ₅ O	Ber.	C 64.51	H 4.69	N 25.07
(279.3)	Gef.	C 64.82	H 4.72	N 24.82

Quaternierung der N-funktionalisierten Tetrazolamine 20a-c zu den Amido- bzw. Ureidotetrazolium-methylsulfaten 10a-c / 11a-c. — *Allgemeine Vorschrift:* Eine Suspension von 1 mmol des betreffenden Tetrazols **20** in 1 ml (*ca.* 10 mmol) Dimethylsulfat wird 72 h bei 20 °C stehengelassen. Dann verdünnt man mit 20 ml Diethylether, dekantiert das Lösungsmittel und erhält *ca.* 0.30 g eines farblosen Öls aus **10** und **11** (Isomerenverhältnis s. S. 16). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.70 (**10a**) / 4.33 (**11a**); 4.61 (**10b**) / 4.34 (**11b**); 4.73 (**10c**) / 4.35 (**11c**). – Eine Trennung der Salzgemische gelang nicht.

N-Substituierte Tetrazoliumaminide **1–3**. — (i) *N*-Acetylaminide **1c,g**, **2a,e** und **3a,d,h**: *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer gerührten Suspension von 2 mmol des betreffenden Tetrazoliumsalzes **13**, **14** bzw. **15** in 10 ml Dichlormethan gibt man nacheinander 0.40 g (4 mmol) Triethylamin und eine Lösung von 0.16 g (2 mmol) Acetylchlorid in 5 ml des gleichen Solvens. Anschließend rührt man 1 h bei 20 °C, engt ein, versetzt den Rückstand mit 0.35 g (*ca.* 2.5 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser, bringt i. Vak. zur Trockne und extrahiert das Produkt mit Dichlormethan.

(ii) *N*-(Phenylcarbamoyl)aminide **1e**, **2c** und **3c,f,j**: Man verfährt nach Vorschrift (i), versetzt jedoch lediglich mit der halben Menge an Triethylamin (0.20 g, 2 mmol) und fügt dann die Lösung von 0.24 g (2 mmol) Phenylisocyanat in 5 ml Dichlormethan hinzu.

(iii) *N*-Benzoylaminide **1d,h**, **2b,b',f** und **3b,e,i** sowie *N*-Phenylsulfonylaminide **1f**, **2d,d'** und **3g**: *Allgemeine Vorschrift:* Man löst 2 mmol des betreffenden Tetrazoliumsalzes **13**,

14 bzw. **15** und 0.35 g (*ca.* 2.5 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser, versetzt mit einer Lösung von 0.28 g (2 mmol) Benzoylchlorid oder 0.35 g (2 mmol) Benzolsulfonylchlorid in 15 ml Dichlormethan und rührt kräftig bei 20 °C. Nach 1 h (im Fall der Produkte **2d,d'** 4 h) extrahiert man die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 15 ml), trocknet die vereinigten organischen Auszüge mit Natriumsulfat und engt i. Vak. ein.

N-Acetyl-2-methyl-2*H*-tetrazolium-4-aminid (**1a**) und *N*-Benzoyl-2-methyl-2*H*-tetrazolium-4-aminid (**1b**): Eine Mischung aus 0.77 g (9 mmol) Tetrazolamin **18a** und 9 ml Dimethylsulfat wird unter gelegentlichem Schwenken 24 h bei 20 °C stehengelassen, worauf man den Ansatz mit 50 ml Diethylether verdünnt und das abgeschiedene Öl für **1a** in 30 ml Dichlormethan bzw. für **1b** in 30 ml Wasser löst. Anschließend versetzt man mit 1.45 g (14.5 mmol) Triethylamin bzw. 2.00 g (14.5 mmol) Kaliumcarbonat, fügt 2 mmol Acylierungsreagenz hinzu und verfährt für **1b** weiter nach obiger Vorschrift (iii); für **1a** wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und man erhält *ca.* 1.50 g eines zähen Öls mit sehr wenig Produkt (Isolierung nicht möglich).

1a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (s, 3H), 4.48 (s, 3H), 10.40 (s, 1H).

1b: Ausbeute: 0.20 g (11%), Schmp. 170–171°C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3151, 1596, 1552 cm⁻¹. — UV (H₂O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 291 (4.02) / 303 (4.00) / 307 (4.01) / 310 (4.01) / 315 (4.10) / 324 (4.10) / 324 (4.12) / 324 (4.11) nm. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.48 (s, 3H), 7.35–7.45 (m, 3H), 7.97–8.06 (m, 2H), 10.63 (s, H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 40.3 (q), 127.6 [2C], 127.8 [2C], 130.2 (je d), 136.8 (s), 143.8 (d), 168.3 (s).

C ₉ H ₉ N ₅ O	Ber.	C 53.20	H 4.46	N 34.46
(203.2)	Gef.	C 53.19	H 4.56	N 34.35

N-Acetyl-2,5-dimethyl-2*H*-tetrazolium-4-aminid (**1c**): Ausbeute: 0.13 g (42%), Schmp. 130 °C (Ethanol/Diethylether); hygroskopisch. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 (br), 1585 cm⁻¹. — UV (H₂O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 240 (3.35) / 241 (3.31) / 254 (3.25) / 263 (3.28) / 283 (3.23) / 291 (2.68) / 297 (2.70) / 293 (2.92) nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.11 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 4.44 (s, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.4, 22.2, 42.3 (je q), 155.7, 175.8 (je s). — MS (EI): *m/z* (%) = 155 (M⁺, 48), 140 (100), 99 (8), 70 (10).

Pikrat: Schmp. 124–125 °C (Ethanol).

[C ₅ H ₁₀ N ₅ O][C ₆ H ₂ N ₃ O ₇]	Ber.	C 34.38	H 3.15	N 29.16
(384.3)	Gef.	C 34.20	H 3.10	N 28.91

N-Benzoyl-2,5-dimethyl-2*H*-tetrazolium-4-aminid (**1d**): Ausbeute: 0.31 g (71%), Schmp. 151 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1606, 1571 cm⁻¹. — UV (MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 268 (3.70) / 269 (3.69) / 274 (3.66) / 293 (3.69) / 302 (3.65) / 306 (3.67) / 309 (3.69) nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.60 (s, 3H), 4.37 (s, 3H), 7.38–7.46 (m, 3H), 8.14–8.17 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.0, 41.6 (je q), 127.4 [2C], 127.8 [2C], 130.0 (je d), 135.6, 154.8, 171.2 (je s).

C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 55.10	H 5.12	N 32.40

2,5-Dimethyl-*N*-(phenylcarbamoyl)-2*H*-tetrazolium-4-aminid (**1e**): Ausbeute: 0.32 g (64%), Schmp. 165–167 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3411, 3269, 1626 cm⁻¹. — UV (H₂O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 281 (3.51) / 308 (3.50) / 313 (3.53) / 313 (3.50) / 320 (3.64) / 329 (3.58) / 328 (3.66) / 333 (3.66) nm. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.49 (s, 3H), 3.45 (s, *ca.* 2H), 4.44 (s, 3H), 6.76–6.82 (m, 1H), 7.07–7.18 (m, 2H), 7.48–7.55 (m, 2H), 8.53 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.1, 42.2 (je q), 117.4 [2C], 119.6, 128.3 [2C] (je d), 142.3, 154.7, 161.4 (je s).

C ₁₀ H ₁₂ N ₆ O · H ₂ O	Ber.	C 47.99	H 5.64	N 33.58
(250.3)	Gef.	C 48.18	H 5.69	N 32.26

2,5-Dimethyl-*N*-phenylsulfonyl-2*H*-tetrazolium-4-aminid (**1f**): Ausbeute: 0.32 g (63%), Schmp. 122–124 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1297, 1140 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.55 (s, 3H), 4.33 (s, 3H), 7.38–7.52 (m, 3H), 7.81–7.89 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.3, 42.7 (je q), 127.0 [2C], 128.6 [2C], 131.3 (je d), 142.9, 155.9 (je s).

C ₉ H ₁₁ N ₅ O ₂ S	Ber.	C 42.68	H 4.38	N 27.65
(253.3)	Gef.	C 42.65	H 4.39	N 27.62

N-Acetyl-2-methyl-5-phenyl-2*H*-tetrazolium-4-aminid (**1g**): Ausbeute: 0.26 g (60%), Schmp. 149–150 °C (Ethanol/Diethylether); hygroskopisch. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3425,

1606, 1592 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.21 (s, 3H), 4.51 (s, 3H), 7.48–7.64 (m, 3H), 8.17–8.27 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.4, 42.5 (je q), 121.1 (s), 128.4 [2C], 128.9 [2C], 132.6 (je d), 153.6, 176.6 (je s).

Pikrat: Schmp. 165–166 °C (Ethanol).

$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}][\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$	Ber.	C 43.06	H 3.16	N 25.11
(446.3)	Gef.	C 43.16	H 3.23	N 24.87

N-Benzoyl-2-methyl-5-phenyl-2H-tetrazolium-4-aminid (1h): Ausbeute: 0.38 g (68%), Schmp. 161–162 °C (Ethanol/Petrolether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1602, 1566 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.45 (s, 3H), 7.35–7.62 (m, 6H), 8.18–8.26 (m, 2H), 8.28–8.36 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 42.5 (q), 121.5 (s), 127.9 [2C], 128.4 [2C], 128.6 [2C], 129.0 [2C], 130.6, 132.7 (je d), 136.4, 153.6, 171.9 (je s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$	Ber.	C 64.51	H 4.69	N 25.07
(279.3)	Gef.	C 64.29	H 4.78	N 25.43

N-Acetyl-1,5-dimethyl-1H-tetrazolium-4-aminid (2a): Ausbeute: 0.20 g (64%), Schmp. 128 °C (Ethanol); hygroskopisch. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1578 cm^{-1} . — UV (MeCN / CHCl_3 / CH_2Cl_2 / Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 250 (3.46) / 250 (3.50) / 250 (3.46) / 254 (3.51) nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.06 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 4.18 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.7, 22.3, 36.2 (je q), 146.3, 176.2 (je s). — MS (EI): m/z (%) = 155 (M^+ , 82), 140 (20), 127 (8), 111 (8), 98 (5), 69 (16), 56 (60), 43 (100).

Pikrat: Schmp. 164–165 °C (Ethanol/Diethylether).

$[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}][\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$	Ber.	C 34.38	H 3.15	N 29.16
(384.3)	Gef.	C 34.55	H 3.20	N 28.81

N-Benzoyl-1,5-dimethyl-1H-tetrazolium-4-aminid (2b): Ausbeute: 0.36 g (83%), Schmp. 166 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1601, 1568 cm^{-1} . — UV (MeCN / CHCl_3 / CH_2Cl_2 / Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 261 (3.82) / 262 (3.83) / 268 (3.80) / 269 (3.83) nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.63 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 7.37–7.48 (m, 3H), 8.10–8.14 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.7, 36.2 (je q), 127.8 [2C], 128.1 [2C], 130.5 (je d), 136.0, 146.5, 171.7 (je s). — MS (EI): m/z (%) = 217 (M^+ , 20), 202 (5), 119 (10), 105 (100), 103 (58) [Hochauflösung: 103.0421, ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$: 103.0417], 98 (5).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 55.24	H 5.12	N 32.19

N-Benzoyl-1-benzyl-5-methyl-1H-tetrazolium-4-aminid (2b'): Ausbeute: 0.50 g (85%), Schmp. 128 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1599, 1561 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.55 (s, 3H), 5.65 (s, 2H), 7.26–7.29 (m, 2H), 7.37–7.47 (m, 6H), 8.10–8.16 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.9 (q), 54.0 (t), 127.77 [2C], 127.83 [2C], 128.1 [2C], 129.5 [2C], 129.7 (je d), 130.46 (s), 130.51 (d), 135.8, 146.4, 171.6 (je s). — MS (FAB; pos., NBA): m/z (%) = 294 (54) [M+H]⁺, 105 (43), 91 (100).

C ₁₆ H ₁₅ N ₅ O	Ber.	C 65.52	H 5.15	N 23.88
(293.3)	Gef.	C 65.43	H 5.19	N 23.99

1,5-Dimethyl-N-(phenylcarbamoyl)-1H-tetrazolium-4-aminid (2c): Ausbeute: 0.34 g (68%), 130–131 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3269, 1629 cm⁻¹. — UV (MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 272 (3.87) / 276 (3.60) / 279 (3.84) / 282 (3.89) nm. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.55 (s, 3H), 4.18 (s, 3H), 6.73–6.77 (m, 1H), 7.10–7.14 (m, 2H), 7.51–7.53 (m, 2H), 8.42 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.3, 36.4 (je q), 117.2 [2C], 119.4, 128.2 [2C] (je d), 142.5, 147.5, 162.3 (je s). — MS (FAB; pos., NBA): m/z (%) = 465 (13) [2M+H]⁺, 233 (100) [M+H]⁺.

C ₁₀ H ₁₂ N ₆ O · H ₂ O	Ber.	C 47.99	H 5.64	N 33.58
(250.3)	Gef.	C 48.00	H 5.71	N 33.63

1,5-Dimethyl-N-phenylsulfonyl-1H-tetrazolium-4-aminid (2d): Ausbeute: 0.32 g (63%), Schmp. 131–132 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1284, 1144 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.59 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 7.41–7.54 (m, 3H), 7.61–7.68 (m, 2H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.5, 36.6 (je q), 126.4 [2C], 128.5 [2C], 130.8 (je d), 143.8, 149.6 (je s).

C ₉ H ₁₁ N ₅ O ₂ S	Ber.	C 42.68	H 4.38	N 27.65
(253.3)	Gef.	C 42.43	H 4.36	N 27.80

1-Benzyl-5-methyl-N-phenylsulfonyl-1H-tetrazolium-4-aminid (2d'): Ausbeute: 0.38 g (58%), Schmp. 111 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1275, 1140 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.60 (s, 3H), 5.66 (s, 2H), 7.23–7.29 (m, 2H), 7.32–7.45 (m, 6H), 7.68–7.72 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.1 (q), 54.4 (t), 126.7 [2C], 128.2 [2C], 128.6 [2C], 129.5 [2C], 129.8 (je d), 130.5 (s), 131.2 (d), 142.8, 149.0 (je s). — MS (FAB; pos., NBA): m/z (%) = 659 (17) [2M+H]⁺, 330 (57) [M+H]⁺, 91 (100).

$C_{15}H_{15}N_5O_2S$	Ber.	C 54.70	H 4.59	N 21.26
(329.4)	Gef.	C 54.37	H 4.62	N 27.28

N-Acetyl-1-methyl-5-phenyl-1*H*-tetrazolium-4-aminid (**2e**): Ausbeute: 0.26 g (60%), Schmp. 146–147 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1588\text{ cm}^{-1}$. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.97$ (s, 3H), 4.23 (s, 3H), 7.61–7.66 (m, 2H), 7.68–7.76 (m, 3H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 22.2$, 37.2 (je q), 117.5 (s), 129.2 [2C], 129.6 [2C], 133.5 (je d), 146.3, 177.7 (je s).

$C_{10}H_{11}N_5O$	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 55.13	H 5.15	N 32.14

N-Benzoyl-1-methyl-5-phenyl-1*H*-tetrazolium-4-aminid (**2f**): Ausbeute: 0.40 g (72%), Schmp. 149 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1597, 1562\text{ cm}^{-1}$. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.20$ (s, 3H), 7.27–7.40 (m, 3H), 7.48–7.63 (m, 3H), 7.75–7.82 (m, 2H), 8.01–8.08 (m, 2H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 37.4$ (q), 117.6 (s), 127.7 [2C], 128.2 [2C], 129.4 [2C], 129.6 [2C], 130.3, 133.5 (je d), 136.5, 146.1, 173.5 (je s). — MS (ESI; pos.): m/z (%) = 581 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ (100), 302 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (75).

$C_{15}H_{13}N_5O$	Ber.	C 64.51	H 4.69	N 25.07
(279.3)	Gef.	C 64.05	H 4.76	N 25.09

N-Acetyl-1-methyl-1*H*-tetrazolium-3-aminid (**3a**): Ausbeute: 0.19 g (67%), Schmp. 128–129 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079, 1595\text{ cm}^{-1}$. — UV (H_2O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl_3 / CH_2Cl_2 / Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 273 (3.57) / 280 (3.54) / 284 (3.56) / 285 (3.53) / 298 (3.70) / 304 (3.77) / 303 (3.82) / 304 (3.77) nm. — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.85$ (s, 3H), 4.20 (s, 3H), 9.81 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 22.7$, 36.9 (je q), 146.5 (d), 174.0 (s).

$C_4H_7N_5O$	Ber.	C 34.04	H 5.00	N 49.62
(141.1)	Gef.	C 33.81	H 4.92	N 49.27

N-Benzoyl-1-methyl-1*H*-tetrazolium-3-aminid (**3b**): Ausbeute: 0.30 g (74%), Schmp. 149–150 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3075, 1599, 1572\text{ cm}^{-1}$. — UV (H_2O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl_3 / CH_2Cl_2 / Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 281 (3.90) / 297 (3.83) / 300 (3.85) / 302 (3.85) / 310 (3.94) / 318 (4.09) / 318 (4.08) / 318 (4.02) nm. — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.24$ (s, 3H), 7.37–7.50 (m, 3H), 8.02–8.08 (m, 2H), 9.81 (s,

1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 36.9 (q), 127.77 [2C], 127.82 [2C], 130.3 (je d), 136.7 (s), 146.5 (d), 169.7 (s).

C ₉ H ₉ N ₅ O	Ber.	C 53.20	H 4.46	N 34.47
(203.2)	Gef.	C 53.35	H 4.52	N 34.70

1-Methyl-N-(phenylcarbamoyl)-1H-tetrazolium-3-aminid (3c): Ausbeute: 0.28 g (64%), Schmp. 181 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3118, 1660, 1525 cm⁻¹. — UV (H₂O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 304 (4.00) / 316 (4.11) / 317 (4.12) / 320 (4.12) / 320 (4.02) / 327 (4.24) / 327 (4.26) / 327 (4.22) nm. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.12 (s, 3H), 6.75–6.85 (m, 1H), 7.12–7.22 (m, 2H), 7.51–7.58 (m, 2H), 8.73 (s, 1H), 9.63 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 36.5 (q), 117.5 [2C], 120.0, 128.3 [2C] (je d), 142.0 (s), 145.3 (d), 160.0 (s).

C ₉ H ₁₀ N ₆ O	Ber.	C 49.54	H 4.62	N 38.51
(218.2)	Gef.	C 49.59	H 4.60	N 38.61

N-Acetyl-1,5-dimethyl-1H-tetrazolium-3-aminid (3d): Ausbeute: 0.20 g (64%), Schmp. 97–98 °C (Ethanol); hygroskopisch. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3431 (br), 1595 cm⁻¹. — UV (H₂O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 269 (3.54) / 277 (3.51) / 281 (3.51) / 281 (3.49) / 296 (3.66) / 300 (3.71) / 301 (3.71) / 303 (3.71) nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08 (s, 3H), 2.43 (s, *ca.* 2H), 2.68 (s, 3H), 4.12 (s, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.3, 23.2, 35.3 (je q), 154.3, 176.3 (je s). — MS (EI): *m/z* (%) = 155 (M⁺, 48), 140 (100), 98 (10), 69 (37), 56 (24).

Pikrat: Schmp. 198–199 °C (Ethanol).

[C ₅ H ₁₀ N ₅ O][C ₆ H ₂ N ₃ O ₇]	Ber.	C 34.38	H 3.15	N 29.16
(384.3)	Gef.	C 34.37	H 3.14	N 29.09

N-Benzoyl-1,5-dimethyl-1H-tetrazolium-3-aminid (3e): Ausbeute: 0.38 g (88%), Schmp. 189–190 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1607, 1571 cm⁻¹. — UV (H₂O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 278 (3.87) / 294 (3.82) / 298 (3.82) / 300 (3.81) / 306 (3.91) / 316 (4.04) / 315 (4.01) / 318 (3.99) nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.58 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 7.37–7.47 (m, 3H), 8.12–8.17 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.4 (q), 35.4 (q), 128.1 [2C], 128.5 [2C], 130.9 (je d), 136.6, 154.5, 171.3 (je s). — MS (EI): *m/z* (%) = 217 (M⁺, 39), 119 (17), 105 (100), 98 (9).

C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 55.29	H 5.32	N 32.33

1,5-Dimethyl-N-(phenylcarbamoyl)-1H-tetrazolium-3-aminid (3f): Ausbeute: 0.36 g (78%), Schmp. 227–228 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3299, 1623 cm⁻¹. — UV (H₂O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 302 (3.96) / 313 (4.09) / 315 (4.10) / 316 (3.92) / 318 (4.02) / 325 (4.25) / 323 (4.22) / 326 (3.20) nm. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.58 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 6.77–6.83 (m, 1H), 7.13–7.18 (m, 2H), 7.52–7.56 (m, 2H), 8.64 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.8, 34.8 (je q), 117.4 [2C], 119.8, 128.2 [2C] (je d), 142.1, 154.3, 160.1 (je s).

C ₁₀ H ₁₂ N ₆ O	Ber.	C 51.72	H 5.21	N 36.19
(232.2)	Gef.	C 51.72	H 5.21	N 36.40

1,5-Dimethyl-N-phenylsulfonyl-1H-tetrazolium-3-aminid (3g): Ausbeute: 0.44 g (87%), Schmp. 161–162 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1300, 1142 cm⁻¹. — UV (H₂O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 272 (3.88) / 279 (3.96) / 280 (3.99) / 282 (3.97) / 283 (3.99) / 289 (4.08) / 288 (4.08) / 290 (3.79) nm. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.50 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 7.46–7.54 (m, 3H), 7.79–7.83 (m, 2H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.9, 35.1 (je q), 126.9 [2C], 128.5 [2C], 131.3 (je d), 143.0, 155.3 (je s).

C ₉ H ₁₁ N ₅ O ₂ S	Ber.	C 42.68	H 4.38	N 27.65
(253.3)	Gef.	C 42.47	H 4.29	N 27.69

N-Acetyl-1-methyl-5-phenyl-1H-tetrazolium-3-aminid (3h): Ausbeute: 0.24 g (55%), Schmp. 138–139 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1600, 1546 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (s, 3H), 4.31 (s, 3H), 7.58–7.73 (m, 3 H), 7.77–7.89 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.3, 36.0 (je q), 119.0 (s), 128.0 [2C], 128.8 [2C], 132.0 (je d), 154.3, 174.7 (je s).

C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 55.10	H 5.26	N 32.27

N-Benzoyl-1-methyl-5-phenyl-1H-tetrazolium-3-aminid (3i): Ausbeute: 0.41 g (73%), Schmp. 125–126 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1599, 1567 cm⁻¹. — UV (MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 297 (3.88) / 300 (3.87)

/ 302 (3.87) / 316 (4.06) / 311 (4.04) / 316 (4.08) / 317 (4.08) nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.25 (s, 3H), 7.34–7.46 (m, 3H), 7.51–7.66 (m, 3H), 7.74–7.79 (m, 2H), 8.15–8.20 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 36.8 (q), 120.4 (s), 127.7 [2C], 128.3 [2C], 128.9 [2C], 129.5 [2C], 130.5, 132.8 (je d), 136.2, 155.1, 170.9 (je s). — MS (EI): m/z (%) = 279 (M^+ , 29), 202 (15), 160 (48), 119 (64), 105 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$	Ber.	C 64.51	H 4.69	N 25.07
(279.3)	Gef.	C 64.32	H 4.73	N 25.25

N-(Phenylcarbamoyl)-1-methyl-5-phenyl-1*H*-tetrazol-3-aminid (**3j**): Ausbeute: 0.31 g (53%), 214–216 °C (Zers.; Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3247, 1634 cm^{-1} . — UV (H_2O / MeOH / EtOH / *i*-PrOH / CHCl_3 / CH_2Cl_2 / Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 305 (3.91) / 316 (4.16) / 317 (4.19) / 317 (4.16) / 324 (4.27) / 323 (4.28) / 323 (4.29) nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.18 (s, 3H), 6.78–6.83 (m, 1H), 7.13–7.18 (m, 2H), 7.57–7.61 (m, 2H), 7.64–7.76 (m, 3H), 7.89–7.93 (m, 2H), 8.76 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 36.5 (q), 117.5 [2C], 119.9 (je d), 121.4 (s), 128.2 [2C], 129.2 [2C], 129.3 [2C], 132.3 (je d), 142.0, 154.1, 159.7 (je s). — MS (EI): m/z (%) = 155 (M^+ , 48), 140 (100); (ESI, pos.): m/z (%) = 611 $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ (10), 317 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (98), 126 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$	Ber.	C 61.22	H 4.79	N 28.55
(294.3)	Gef.	C 61.33	H 4.80	N 28.91

Aminide 2b / 2c aus den Tetrazoliumsalzen 11b und 11c: Zu dem jeweiligen aus vorangehender Vorschrift (S. 75) erhaltenen Öl gibt man 10 ml einer wässrigen Lösung von 0.50 g Kaliumcarbonat und saugt den Niederschlag ab. Man erhält 0.08 g (36%) **2b** und 0.16 g (65%) **2c**; spektroskopische Daten in Übereinstimmung mit Angaben auf S. 78 und 79.

N-Unsubstituierte Tetrazoliumaminide 7b und 9a,b. — *Allgemeine Vorschrift*: Man löst 1 mmol **13c**, **15b** bzw. **15c** und 0.35 g (ca. 2.5 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser. Anschließend extrahiert man die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 15 ml), trocknet die vereinigten organischen Auszüge mit Natriumsulfat und engt i. Vak. ein.

2-Methyl-5-phenyl-2H-tetrazolium-4-aminid (7b) ^{*)}: Ausbeute: 0.07 g (40%), Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3430, 3269, 1384 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.02 (s, 3H), 7.41–7.54 (m, 3H), 8.40–8.48 (m, 2H); NH nicht beobachtet. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.9 (q), 124.2 (s), 126.5 [2C], 128.4 [2C], 129.5 (je d), 139.7 (s).

1,5-Dimethyl-1H-tetrazolium-3-aminid (9a) ^{*)}: Ausbeute: 0.04 g (49%), Schmp. 56–57 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3511, 3234, 1368 cm⁻¹. — UV (H₂O / MeOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) ^{**) = 284 (3.59) / 285 (3.47) / 285 (3.97) / 286 (3.93) / 288 (3.92) / 287 (3.91) / 282 (3.92) nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 6.20 (br s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.6, 32.8 (je q), 150.3 (s). — MS (EI): m/z (%) = 113 (M⁺, 100), 98 (29), 69 (76), 56 (44), 43 (50).}

1-Methyl-5-phenyl-1H-tetrazolium-3-aminid (9b) ^{*)}: Ausbeute 0.10 g (57%), Schmp. 75–76 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3270, 1381 cm⁻¹. — UV (MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl₃ / CH₂Cl₂ / Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) ^{**) = 276 (3.76) / 280 (4.11) / 281 (4.14) / 285 (4.08) / 287 (4.09) / 287 (4.10) / 284 (4.08) nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.81 (s, 3H), 4.0–6.0 (br, 1H), 7.52–7.64 (m, 5H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.4 (q), 122.3 (s), 128.5 [2C], 129.2 [2C], 131.8 (je d), 152.5 (s). — MS (EI): m/z (%) = 175 (M⁺, 25), 160 (54), 118 (41), 104 (62), 77 (100).}

6.3. Versuche zu Kapitel 3

Acetamido- und Benzamidotetrazolium-bromide 10e, 11i und 12c,d. — *Allgemeine Vorschrift:* Man löst 1 mmol des betreffenden Aminids **1h**, **3h** bzw. **3i** in 5 ml Ethanol bzw. **2f** in 5 ml Wasser und tropft 0.25 g *ca.* 9 N HBr dazu. Nach dem Abkühlen auf 4 °C wird in den Fällen **10e** und **12c,d** mit Diethylether bis zur leichten Trübung versetzt. Nach einigen Tagen scheiden sich die Verbindungen **10e** und **12c,d** als farblose Kristalle ab. Für **11i** wird mit Dichlormethan (2 x 20 ml) ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

^{*)} Aufgrund von Zersetzlichkeit keine zutreffende Elementaranalyse.

^{**) Extinktionskoeffizienten unsicher.}

4-Benzamido-2-methyl-5-phenyl-2H-tetrazolium-bromid (10e): Ausbeute: 0.26 g (72%), Schmp. 125–127 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1689 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.83 (s, 3H), 7.53–7.78 (m, 6H), 8.06–8.21 (m, 4H), 10.84 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 44.3 (q), 119.6 (s), 128.3 [4C], 128.6 [2C], 129.7 [2C] (je d), 131.6 (s), 132.8, 133.8 (je d), 155.9, 167.7 (je s).

[C ₁₅ H ₁₄ N ₅ O]Br	Ber.	C 50.02	H 3.92	N 19.44
(360.2)	Gef.	C 50.03	H 3.91	N 19.22

4-Benzamido-1-methyl-5-phenyl-1H-tetrazolium-bromid (11i): Ausbeute: 0.25 g (69%), Schmp. 143–144 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1698 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.44 (s, 3H), 7.55–7.58 (m, 2H), 7.68–7.73 (m, 1H), 7.76–7.82 (m, 2H), 7.83–7.88 (m, 1H), 7.98–8.02 (m, 2H), 8.04–8.08 (m, 2H), 8.5–10.0 (br, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 39.5 (q), 115.3 (s), 128.3 [2C], 128.9 [2C], 129.6 [2C] (je d), 129.7 (s), 130.1 [2C] (d), 133.6, 134.7 (je d), 150.9, 166.6 (je s).

[C ₁₅ H ₁₄ N ₅ O]Br	Ber.	C 50.02	H 3.92	N 19.44
(360.2)	Gef.	C 50.08	H 3.99	N 19.57

3-Benzamido-1-methyl-5-phenyl-1H-tetrazolium-bromid (12c): Ausbeute: 0.33 g (92%), Schmp. 141–142 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2300 (br), 1708 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.44 (s, 3H), 7.48–7.62 (m, 3H), 7.68–7.82 (m, 3H), 8.00–8.12 (m, 4H), 11.06 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 38.1 (q), 120.5 (s), 128.1 [2C], 128.3 [2C], 129.45 [2C], 129.53 [2C], 131.8, 133.0 (je d), 133.8, 156.6, 168.4 (je s).

[C ₁₅ H ₁₄ N ₅ O]Br	Ber.	C 50.02	H 3.92	N 19.44
(360.2)	Gef.	C 50.15	H 3.97	N 19.47

3-Acetamido-1-methyl-5-phenyl-1H-tetrazolium-bromid (12d): Ausbeute: 0.12 g (40%), Schmp. 152–153 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2700–2350 (br), 1733 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.22 (s, 3H), 4.46 (s, 3H), 7.72–7.78 (m, 2H), 7.81–7.86 (m, 1H), 7.98–8.02 (m, 2H), 9.96 (br s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 20.9, 39.5 (je q), 119.8 (s), 129.6 [2C], 129.7 [2C], 133.5 (je d), 157.9 (s); $\underline{\text{C}}=\text{O}$ nicht beobachtet.

[C ₁₀ H ₁₂ N ₅ O]Br	Ber.	C 40.29	H 4.06	N 23.49
(298.1)	Gef.	C 39.83	H 4.05	N 23.56

Methylierung der Tetrazoliumaminide 1c,d, 2a,b,b' und 3d,e sowie der 1,2,4-Triazoliumaminide 5a,c. — *Allgemeine Vorschrift:* Es wird 1 mmol des betreffenden Aminids **1–3** bzw. **5** in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 0.36 g (1.2 mmol) Methyljodid lässt man 24 h bzw. 72 h bei Raumtemperatur stehen (s. Einzelvorschrift), entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den öligen Rückstand mit wenig Ethanol auf und kühlt ab. Dann gibt man Diethylether bis zur leichten Trübung hinzu. Nach einigen Tagen scheiden sich bei 0–5 °C farblose Kristalle ab.

2,5-Dimethyl-4-(N-methylacetamido)-2H-tetrazolium-iodid (26b): Reaktionszeit 24 h. — Ausbeute: 0.20 g (67%), Schmp. 88–90 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1712 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.35$ (s, 3H), 2.80 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 4.74 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.5, 20.6, 44.7$ [2C] (je q), 159.7, 169.9 (je s).
 $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}]\text{I}$ Ber. C 24.26 H 4.07 N 23.57
 (297.1) Gef. C 24.12 H 4.08 N 23.66

2,5-Dimethyl-4-(N-methylbenzamido)-2H-tetrazolium-iodid (26c) ^{*)}: Reaktionszeit 24 h. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1698 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.91$ (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.79 (s, 3H), 7.59–7.64 (m, 2H), 7.70–7.74 (m, 1H), 7.85–7.88 (m, 2H).

1,5-Dimethyl-4-(N-methylacetamido)-1H-tetrazolium-iodid (27b): Reaktionszeit 24 h. — Ausbeute: 0.20 g (67%), Schmp. 155–156 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1708 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.32$ (br s, 3H), 2.94 (s, 3H), 3.63 (br s, 3H), 4.35 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.5, 20.7, 37.6$ [2C] (je q), 154.2, 170.1 (je s).
 $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}]\text{I}$ Ber. C 24.25 H 4.07 N 23.57
 (297.1) Gef. C 24.21 H 4.06 N 23.51

1,5-Dimethyl-4-(N-methylbenzamido)-1H-tetrazolium-iodid (27c): Reaktionszeit 24 h. — Ausbeute: 0.28 g (78%), Schmp. 138–139 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1716 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.08$ (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 4.40 (s, 3H), 7.56–7.76 (m, 3H), 7.84–7.91 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.7, 37.7, 41.8$ (je q), 128.6 [2C], 128.8 [2C] (je d), 130.0 (s), 132.7 (d), 154.2, 169.4 (je s).

^{*)} Die angegebenen Daten wurden aus dem mit Dimethylformamid verunreinigtem Rohprodukt erhalten, da eine Isolierung aufgrund starker Hygroskopie nicht gelang.

$[C_{11}H_{14}N_5O]I$	Ber.	C 36.79	H 3.93	N 19.50
(359.2)	Gef.	C 36.52	H 3.92	N 19.51

1-Benzyl-5-methyl-4-(N-methylbenzamido)-1H-tetrazolium-iodid (27c'): Reaktionszeit 24 h. — Ausbeute: 0.26 g (60%), Schmp. 123–124 °C (Zers.; Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1695\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 3.17$ (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 6.05 (s, 2H), 7.48–7.61 (m, 7H), 7.66–7.71 (m, 1H), 7.81–7.85 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 8.7$, 41.4 (je q), 54.0 (t), 128.4 [2C], 128.8 [2C], 129.0 [2C], 129.46, 129.53 [2C] (je d), 130.0, 130.9 (je s), 132.7 (d), 154.1, 169.4 (je s).

$[C_{17}H_{18}N_5O]I$	Ber.	C 46.91	H 4.17	N 16.09
(435.3)	Gef.	C 46.59	H 4.22	N 16.15

1,5-Dimethyl-3-(N-methylacetamido)-1H-tetrazolium-iodid (28a): Reaktionszeit 72 h. — Ausbeute: 0.21 g (71%), Schmp. 148–149 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1723\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 2.30$ (br s, 3H), 2.88 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 4.41 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 10.0$, 20.5, 37.8 [2C] (je q), 160.2, 169.9 (je s).

$[C_6H_{12}N_5O]I$	Ber.	C 24.25	H 4.07	N 23.57
(297.1)	Gef.	C 24.04	H 4.10	N 23.60

1,5-Dimethyl-3-(N-methylbenzamido)-1H-tetrazolium-iodid (28b): Reaktionszeit 72 h. — Ausbeute: 0.30 g (84%), Schmp. 117 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1715\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 2.90$ (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 4.44 (s, 3H), 7.56–7.85 (m, 5H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 9.9$, 37.9, 42.1 (je q), 128.5 [2C], 129.1 [2C] (je d), 129.6 (s), 133.1 (d), 160.3, 169.5 (je s).

$[C_{11}H_{14}N_5O]I$	Ber.	C 36.79	H 3.93	N 19.50
(359.2)	Gef.	C 36.63	H 4.06	N 19.59

1-Methyl-4-(N-methylacetamido)-1H-1,2,4-triazolium-iodid (33a): Reaktionszeit 24 h. — Ausbeute: 0.22 g (78%), Schmp. 173–175 °C (Propan-2-ol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3071$, 1691 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 2.27$ (br s, 3H), 3.59 (br s, 3H), 4.14 (s, 3H), 9.57 (s, 1H), 10.56 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 20.7$, 39.7 (je q), 144.0, 144.5 (je d), 170.2 (s); N-CH₃ nicht beobachtet.

$[C_6H_{11}N_4O]I$	Ber.	C 25.55	H 3.93	N 19.86
(282.1)	Gef.	C 25.50	H 3.94	N 19.77

1-Benzyl-4-(N-methylacetamido)-1H-1,2,4-triazolium-iodid (33b): Reaktionszeit 24 h. — Ausbeute: 0.22 g (61%), Schmp. 141–143 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1696 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.25$ (br s, 3H), 3.60 (br s, 3H), 5.72 (s, 2H), 7.43–7.54 (m, 5H), 9.57 (br s, 1H), 10.67 (br s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 20.7$ (q), *ca.* 39.0 (br q, nur im DEPT-Spektrum), 55.6 (t), 128.9 [2C], 129.1 [2C], 129.2 (je d), 132.2 (s), 144.0, 145.1 (je d), 170.2 (s).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}]\text{I}$	Ber.	C 40.24	H 4.22	N 15.64
(358.2)	Gef.	C 40.20	H 4.25	N 15.51

6.4. Versuche zu Kapitel 4

Quaternierung des 1,2,4-Triazolamins 43a: Eine Lösung von 0.10 g (1 mmol) **43a** und 0.19 g (1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremethylester in 20 ml Ethanol wird zum Rückfluss erhitzt. Nach 6 h engt man i. Vak. ein und erhält *ca.* 0.35 g einer öligen Mischung aus *4-Amino-1,3-dimethyl-1H-1,2,4-triazolium-tosylat (44a)* und *4-Amino-1,5-dimethyl-1H-1,2,4-triazolium-tosylat (44b)*. Eine Trennung gelang nicht.

44a / 44b: Isomerenverhältnis 2:3. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.29$ (s, 3H), 2.45 (s, 1.2H, **44a**), 2.63 (s, 1.8H, **44b**), 3.93 (s, 1.8H, **44b**), 3.97 (s, 1.2H, **44a**), 7.12 / 7.48 (AA'BB', $N = 8 \text{ Hz}$, 4H), 9.04 (s, 0.6H, **44b**), 9.96 (s, 0.4H, **44a**).

1,5-Dimethyl-1,2,4-triazol (43c): Man erhitzt eine Mischung von 10.5 g (50 mmol) *N*-Acetylformamidinium-perchlorat und 2.30 g (50 mmol) Methylhydrazin in 100 ml Wasser 2 h zum Rückfluss. Anschließend wird i. Vak. eingeeengt und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 3.70 g (76%) Öl [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.49$ (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 7.73 (s, 1H); in Übereinstimmung mit Lit.⁶⁷], welches ohne Reinigung umgesetzt wird.

4-Amino-1,3-dimethyl-1H-1,2,4-triazolium-mesitylensulfonat (44c) und *4-Amino-1,5-dimethyl-1H-1,2,4-triazolium-mesitylensulfonat (44d)*. — *Allgemeine Vorschrift*: Man lässt 0.10 g (1 mmol) des betreffenden Triazols **43b** bzw. **43c** zusammen mit 0.22 g (1 mmol) MSH in 30 ml Dichlormethan 24 h bei 20 °C stehen. Dann wird mit Wasser ausgeschüttelt, die wässrige Phase i. Vak. eingeeengt und der Rückstand umkristallisiert.

44c: Ausbeute: 0.12 g (38%), Schmp. 192–193 °C (Propan-2-ol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3218, 3049 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.19 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.50 (s, 6H), 3.96 (s, 3H), 6.25–7.75 (br s, 2H), 6.77 (s, 2H), 9.99 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.8, 20.2, 22.2, 22.6 [2C], 38.4 (je q), 129.9 [2C] (d), 135.8 [2C] (s), 136.5, 142.3 (je s), 143.4 (d), 153.9 (s).

[C ₄ H ₉ N ₄][C ₉ H ₁₁ O ₃ S]	Ber.	C 49.98	H 6.45	N 17.93
(312.4)	Gef.	C 49.98	H 6.39	N 17.76

44d: Ausbeute: 0.16 g (51%), Schmp. 146–148 °C (Propan-2-ol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3256, 3140 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.17 (s, 3H), 2.47 (s, 6H), 2.62 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 5.8–7.4 (br, 2H), 6.74 (s, 2H), 9.04 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.4, 20.3, 22.7 [2C], 37.8 (je q), 129.9 [2C] (d), 135.8 [2C], 136.4, 142.4 (je s), 144.1 (d), 152.0 (s).

[C ₄ H ₉ N ₄][C ₉ H ₁₁ O ₃ S]	Ber.	C 49.98	H 6.45	N 17.93
(312.4)	Gef.	C 49.59	H 6.69	N 17.59

4-Amino-1,3,5-trimethyl-1H-1,2,4-triazolium-tosylat (44e)^{*)}: Es werden 0.25 g (2 mmol) 3,5-Dimethyl-4H-1,2,4-triazol-4-amin und 0.38 g (2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremethylester in 10 ml Ethanol gelöst und 6 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt man das Produkt mit Diethylether.

Ausbeute: 0.50 g (84%), Schmp. 180–181 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3262, 3153, 1183 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.27 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 6.46 (s, 2H), 7.09 / 7.43 (AA'BB', *N* = 8 Hz, 4H); in Übereinstimmung mit Lit.^{16e}. — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.9, 9.2, 20.7, 37.3 (je q), 125.4 [2C], 128.0 [2C] (je d), 137.7, 145.5, 152.3, 152.7 (je s).

[C ₅ H ₁₁ N ₄][C ₇ H ₇ O ₃ S]	Ber.	C 48.31	H 6.08	N 18.78
(298.4)	Gef.	C 48.43	H 6.14	N 18.78

4-Acetamido-1-methyl-1H-1,2,4-triazolium-iodid (45): 0.45 g (2 mmol) des Salzes **44f** und 2.20 g (2.2 mmol) Acetanhydrid werden in 10 ml Essigsäure 6 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt mit Diethylether gefällt und abgesaugt.

^{*)} In Lit.^{16e} keine Arbeitsvorschrift; außer ¹H-NMR und Elementaranalyse keine experimentellen Angaben.

Ausbeute: 0.43 g (80%), Schmp. 162–163 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053, 2901, 1711 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.14 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 9.48 (s, 1H), 10.48 (s, 1H), 12.38 (br s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 20.5, 39.6 (je q), 144.0, 144.9 (je d), 169.2 (s).

$[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_4\text{O}]\text{I}$	Ber.	C 22.40	H 3.38	N 20.90
(268.1)	Gef.	C 22.39	H 3.27	N 20.67

N-Acetyl-1-methyl-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**5c**): Es werden 0.54 g (2 mmol) des Salzes **45** in 3 ml Wasser gelöst. Anschließend neutralisiert man mit 2 N KOH, bringt i. Vak. zur Trockne und extrahiert das Produkt mit warmen Aceton (3 x 10 ml), das nach Entfernen des Lösungsmittels als farbloser fester Rückstand hinterbleibt.

Ausbeute: 0.21 g (75%), Schmp. 184–186 °C (Aceton) (Lit.^{32b} 214–215 °C; Zers.) — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1590 cm^{-1} . — UV (MeOH / EtOH / *i*-PrOH / MeCN / CHCl_3 / CH_2Cl_2 / Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 239 (3.68) / 244 (3.58) / 245 (3.61) / 261 (3.74) / 262 (3.68) / 267 (3.73) / 259 (3.66) nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) [CDCl_3]: δ = 1.75 [2.04] (s, 3H), 3.99 [4.06] (s, 3H), 8.99 [8.35] (s, 1H), 10.36 [10.58] (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 22.7, 38.3 (je q), 139.6, 142.3 (je d), 171.8 (s).

N-Substituierte Triazoliumaminide **5d,f,g**. — *Allgemeine Vorschrift*: Eine Suspension von 1 mmol des betreffenden Aminotriazolium-Salzes **44** in 5 ml Acetanhydrid wird in den Fällen **c** und **d** 4 h und bei **e** 72 h auf 90 °C erwärmt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und gibt zum öligen Rückstand eine Lösung von 0.50 g Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser. Darauf schüttelt man mehrfach mit Chloroform aus, trocknet, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt das ölige Produkt durch SC an Kieselgel (Methanol).

N-Acetyl-1,3-dimethyl-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**5d**): Ausbeute: 0.13 g (84%); hygroskopisch, zerfließt an der Luft. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1582 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.77 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 10.31 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 9.7, 22.8, 37.9 (je q), 140.0 (d), 150.2, 171.8 (je s).

Pikrat: Schmp. 162 °C (Ethanol).

$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}][\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$	Ber.	C 37.61	H 3.48	N 25.58
(383.3)	Gef.	C 37.98	H 3.44	N 25.14

N-Acetyl-1,5-dimethyl-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**5f**): Ausbeute: 0.12 g (75%); hygroskopisch, zerfließt an der Luft. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1572 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.74 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 8.98 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.5, 22.5, 37.0 (je q), 142.6 (d), 147.3, 172.9 (je s).

Pikrat: Schmp. 172–173 °C (Ethanol).

[C ₆ H ₁₁ N ₄ O][C ₆ H ₂ N ₃ O ₇]	Ber.	C 37.61	H 3.48	N 25.58
(383.3)	Gef.	C 37.72	H 3.49	N 25.24

N-Acetyl-1,3,5-trimethyl-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**5g**): Ausbeute: 0.05 g (32%); hygroskopisch, zerfließt an der Luft. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 (br), 1572 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 3.88 (s, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.3, 9.8, 22.1, 36.9 (je q), 148.2, 152.0, 176.1 (je s).

Pikrat: Schmp. 183–184 °C (Ethanol).

[C ₇ H ₁₃ N ₄ O][C ₆ H ₂ N ₃ O ₇]	Ber.	C 39.30	H 3.81	N 24.68
(397.3)	Gef.	C 39.35	H 3.84	N 24.42

1-Amino-4-methyl-4*H*-1,2,4-triazolium-iodid (**42**): Es werden 0.08 g (1 mmol) 1,2,4-Triazol-1-amin (**41**) in 1 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 0.14 g (1 mmol) Methyljodid wird 5 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend entfernt man i. Vak. das Lösungsmittel, worauf das zurückbleibende Öl an der Luft langsam kristallisiert.

Ausbeute: 0.17 g (75%), Schmp. 136–137 °C (Propan-2-ol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3213, 3054, 1633, 1572 — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.87 (s, 3H), 7.38 (br s, 2H), 9.03 (s, 1H), 10.01 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 34.3 (q), 140.7, 143.4 (je d).

[C ₃ H ₇ N ₄]I	Ber.	C 15.94	H 3.12	N 24.79
(226.1)	Gef.	C 16.26	H 3.14	N 24.77

1-Acetamido-4-methyl-4*H*-1,2,4-triazolium-iodid (**49**): Man löst 1.00 g (10 mmol) des Acetamids **48** unter leichtem Erwärmen in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid, gibt 3.13 g (15 mmol) Methyljodid dazu und lässt 3 d bei 20 °C stehen. Dann wird i. Vak. weitgehend eingengt, der Rückstand in wenig Ethanol gelöst und abgekühlt. Nach der Zugabe von Diethylether bis zur leichten Trübung scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt werden.

Ausbeute: 1.69 g (63%), Schmp. 160–161 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3099, 2929, 1729 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.15 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 9.26 (s, 1H), 10.43 (s, 1H), 12.84 (br s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 20.4, 34.9 (je q), 144.29, 144.33 (je d), 169.1 (s).

[C ₅ H ₉ N ₄ O]I	Ber.	C 22.40	H 3.38	N 20.90
(268.1)	Gef.	C 22.54	H 3.37	N 20.79

N-Acetyl-4-methyl-4*H*-1,2,4-triazolium-1-aminid (**4**): Zu einer Lösung von 0.27 g (1 mmol) des Salzes **49** in wenig warmem Aceton werden 0.10 g (1 mmol) Triethylamin gegeben. Der anfallende Niederschlag wird abgesaugt und umkristallisiert.

Ausbeute: 0.10 g (71%), Schmp. 207–209 °C (Zers.; Aceton). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3144, 1591 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.77 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 8.71 (s, 1H), 10.37 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 23.2, 33.4 (je q), 135.4, 139.6 (je d), 171.2 (s).

C ₅ H ₈ N ₄ O	Ber.	C 42.95	H 5.75	N 39.98
(140.1)	Gef.	C 42.92	H 5.82	N 40.07

Umsetzung der 5-unsubstituierten Aminide 4 und 5a-d mit Phenylisocyanat. — *Allgemeine Vorschrift:* Zur Lösung oder Suspension von 1 mmol des betreffenden Aminids in 20 ml Chloroform gibt man 0.12 g (1 mmol) Phenylisocyanat und lässt den Ansatz im Fall **5a,b,d** unter gelegentlichem Umschwenken 1 h bei 20 °C stehen; bei **5c** und **4** erhitzt man unter Rühren 18 bzw. 4 h zum Rückfluss. Anschließend engt man i. Vak. ein.

N-Acetyl-1-benzyl-5-(phenylcarbamoyl)-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**37a**): Ausbeute: 0.29 g (87%), Schmp. 148 °C (Ethanol) (Lit.¹⁵ 148 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400–2900, 1671, 1599 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (s, 3H), 6.04 (s, 2H), 7.16–7.23 (m, 1H), 7.31–7.54 (m, 7H), 7.64–7.72 (m, 2H), 9.86 (s, 1H), 13.59 (br s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.3 (q), 56.4 (t), 120.6 [2C], 125.8, 128.9 [2C], 129.0 [2C], 129.1, 129.3 [2C] (je d), 133.5, 133.9 (schwach), 136.5 (je s), 143.0 (d), 150.2, 173.4 (je s).

C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O ₂	Ber.	C 64.46	H 5.11	N 20.89
(335.4)	Gef.	C 64.21	H 5.11	N 20.86

N-Acetyl-1-butyl-5-(phenylcarbamoyl)-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**37b**): Ausbeute: 0.21 g (68%), Schmp. 109–111 °C (Ethanol/Wasser) (Lit.¹⁵ 111 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2750 (br), 1684, 1597 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (t, J = 7, 3H), 1.47 (m_c, 2H),

1.93 (m_c, 2H), 2.15 (s, 3H), 4.85 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 7.18–7.23 (m, 1H), 7.37–7.43 (m, 2H), 7.64–7.68 (m, 2H), 9.83 (s, 1H), 13.58 (br s, 1H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.6$ (q), 19.7 (t), 23.5 (q), 31.9, 53.8 (je t), 120.7 [2C], 126.0, 129.5 [2C] (je d), 134.5 (schwach), 136.8 (je s), 143.0 (d), 150.4, 173.6 (je s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2$	Ber.	C 59.78	H 6.36	N 23.24
(301.3)	Gef.	C 60.19	H 6.42	N 23.29

N-Acetyl-1-methyl-5-(phenylcarbamoyl)-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**37c**): Ausbeute: 0.20 g (77%), Schmp. 137–139 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3152, 2750$ (br), 1698, 1593 cm^{-1} . — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.98$ (s, 3H), 4.28 (s, 3H), 7.17–7.27 (m, 1H), 7.39–7.50 (m, 2H), 7.64–7.71 (m, 2H), 9.81 (s, 1H), 13.33 (br s, 1H). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 23.1$ (q), 40.6 (q), 119.8 [2C], 125.3, 129.4 [2C] (je d), 135.3 (schwach), 136.8 (je s), 142.4 (d), 150.6, 171.7 (je s). — MS (EI): m/z (%) = 259 (M^+ , 1), 165 (72), 106 (61), 93 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$	Ber.	C 55.59	H 5.05	N 27.01
(259.3)	Gef.	C 55.27	H 5.06	N 26.73

N-Acetyl-1,3-dimethyl-5-(phenylcarbamoyl)-1*H*-1,2,4-triazolium-4-aminid (**37d**): Ausbeute: 0.23 g (84%), Schmp. 157–159 °C (Zers.; Ethylacetat). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400$ (br), 2700 (br), 1684 cm^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.15$ (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 4.33 (s, 3H), 7.29–7.34 (m, 1H), 7.36–7.42 (m, 2H), 7.64–7.67 (m, 2H), 12.46 (br s, 1H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 10.5, 22.0, 40.4$ (je q), 120.3 [2C], 125.8, 129.2 [2C] (je d), 136.3, 138.1 (schwach), 149.8, 153.6, 175.9 (je s).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$	Ber.	C 57.13	H 5.53	N 25.63
(273.3)	Gef.	C 57.22	H 5.53	N 25.67

N-Acetyl-4-methyl-5-(phenylcarbamoyl)-4*H*-1,2,4-triazolium-1-aminid (**37e**): Ausbeute 0.19 g (73%), Schmp. 166–168 °C (Zers.; Aceton). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3200\text{--}2800$ (br), 1681 cm^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.18$ (s, 3H), 4.19 (s, 3H), 7.19–7.24 (m, 1H), 7.37–7.42 (m, 2H), 7.62–7.65 (m, 2H), 8.46 (s, 1H), 12.48 (br s, 1H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 23.0, 36.2$ (je q), 120.3 [2C], 126.0, 129.3 [2C] (je d), 134.8 (schwach), 136.3 (je s), 141.8 (d), 150.2, 177.0 (je s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$	Ber.	C 55.59	H 5.05	N 27.01
(259.3)	Gef.	C 55.50	H 5.02	N 27.13

N-Acetyl-1,2-dimethyl-1*H*-imidazolium-3-aminid (**6b**): Man suspendiert in Anlehnung an Lit.^{36a} 1.25 g (4 mmol) des Imidazoliumsalzes **47b** und 2.20 g Kaliumcarbonat in 40 ml Dichlormethan. Nach Zugabe von 0.40 g (5 mmol) Phenylisocyanat wird rückfließend erwärmt, nach 6 h filtriert und i. Vak. eingeeignet.

Ausbeute: 0.19 g (31%), Schmp. 79–81 °C (Ethylacetat); hygroskopisch. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1556 \text{ cm}^{-1}$. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.00$ (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 6.92 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 2.0$ Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.8, 22.2, 34.5$ (je q), 117.8, 121.8 (je d), 140.4, 175.5 (je s).

Pikrat: Schmp. 184–185 °C (Ethanol/Diethylether).

[C ₇ H ₁₂ N ₃ O][C ₆ H ₂ N ₃ O ₇]	Ber.	C 40.84	H 3.69	N 21.98
(382.3)	Gef.	C 40.87	H 3.64	N 21.85

Umsetzung des Imidazoliumaminids 6a mit Phenylisocyanat: Zu einer Lösung von 0.14 g (1 mmol) des Aminids **6a** in 20 ml Chloroform gibt man 0.12 g (1 mmol) Phenylisocyanat und erhitzt 24 h zum Rückfluss. Der nach Abziehen des Solvens erhaltene Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert: nach dreimaligem Waschen mit Ethylacetat eluiert man mit Methanol zunächst 0.05 g (14%) eines 1:1-Addukts aus **37f** und Phenylisocyanat und anschließend 0.11 g (33%) *N*-Acetyl-1-methyl-2-(phenylcarbamo-yl)-1*H*-imidazolium-3-aminid (**37f**).

37f: Ausbeute: 0.11 g (33%), Schmp. 165–167 °C (Ethanol; hygroskopisch). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3430$ (br), 2900 (br), 1684, 1600 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.15$ (s, 3H), 4.22 (s, 3H), 7.05 (d, $J = 1.9$, 1H), 7.14–7.24 (m, 1H), 7.34–7.44 (m, 2H), 7.62–7.71 (m, 2H), 8.47 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 13.51 (br s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 23.6, 38.8$ (je q), 120.4 [2C], 121.2, 124.3, 125.3 (je d), 128.7 (s), 129.2 [2C] (d), 137.1, 174.0 (je s).

Pikrat: Schmp. 135–137 °C (Ethanol).

[C ₁₃ H ₁₅ N ₄ O ₂][C ₆ H ₂ N ₃ O ₇]	Ber.	C 46.82	H 3.52	N 20.12
(487.4)	Gef.	C 46.97	H 3.45	N 19.97

37f · PhNCO: Ausbeute: 0.05 g (14%), Schmp. 139–140 °C (Ethanol) — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3184, 3138, 3150\text{--}2800$ (br), 1674, 1648 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.36$ (s, 3H), 4.19 (s, 3H), 7.06 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.18–7.23 (m, 2H), 7.26–7.38 (m, 7H), 8.55 (br s, 1H), 12.09 (br s, 1H).

$C_{20}H_{19}N_5O_3$	Ber.	C 63.65	H 5.07	N 18.56
(377.4)	Gef.	C 63.30	H 5.11	N 18.30

Teilhydrolyse der Aminide 37a und c.— *Allgemeine Vorschrift:* Man gibt 1 mmol **37a** bzw. **37c** zu 2 ml *ca.* 9 N HBr, lässt die Lösung bei 20 °C eindunsten und kristallisiert den Rückstand um.

4-Amino-1-methyl-5-(phenylcarbamoyl)-1H-1,2,4-triazolium-bromid (39): Ausbeute: 0.22 g (74%), Schmp. 157–160 °C (Ethanol/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3109, 2998, 2960, 1703 cm^{-1} . — 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 4.21 (s, 3H), 7.25–7.30 (m, 1H), 7.35 (s, 2H), 7.46–7.50 (m, 2H), 7.74–7.78 (m, 2H), 9.40 (s, 1H), 11.68 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 39.5 (q), 120.3 [2C], 125.9, 129.2 [2C] (je d), 136.5, 143.6 (je s), 145.0 (d), 148.7 (s).

$[C_{10}H_{12}N_5O]Br$	Ber.	C 40.29	H 4.06	N 23.49
(298.1)	Gef.	C 40.10	H 3.99	N 23.47

4-Amino-1-benzyl-5-(phenylcarbamoyl)-1H-1,2,4-triazolium-bromid: Ausbeute: 0.35 g (94%), Schmp. 142–143 °C (Propan-2-ol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3004, 1690 cm^{-1} . — 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 5.80 (s, 2H), 7.27–7.33 (m, 3H), 7.38–7.51 (m, 7H), 7.73–7.77 (m, 2H), 9.45 (s, 1H), 11.83 (br s, 1H). — ^{13}C -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 55.6 (t), 120.3 (2C), 125.9, 128.7 [2C], 128.7 [2C], 128.9, 129.2 [2C] (je d), 132.8, 136.5, 144.2 (je s), 145.5 (d), 148.6 (s).

$[C_{16}H_{16}N_5O]Br$	Ber.	C 51.35	H 4.31	N 18.71
(374.2)	Gef.	C 51.39	H 4.29	N 18.41

Defunktionalisierung der Aminide 37c und 37f zu den Azolcarbaniliden 40 bzw. 50. — *Allgemeine Vorschrift:* Eine Lösung von 1 mmol **37c** bzw. **37f** in 5 ml 12 N HCl lässt man bei Raumtemperatur eindunsten. Den erhaltenen Rückstand nimmt man mit wenig 3 N HCl auf, versetzt unter Rühren und Eiskühlung langsam mit 0.08 g Natriumnitrit in 2 ml Wasser, neutralisiert nach 30 min mit 2 N KOH und saugt ab.

1-Methyl-1,2,4-triazol-5-carbanilid (40): Ausbeute: 0.14 g (69%), Schmp. 81–83 °C (Ethanol) (Lit.⁵¹ 84.5–86 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3371, 3105, 1687, 1542 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 4.33 (s, 3H), 7.16–7.21 (m, 1H), 7.36–7.42 (m, 2H), 7.64–7.67 (m,

2H), 7.89 (s, 1H), 9.15 (br s, 1H). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.19 (s, 3H), 7.13–7.18 (m, 1H), 7.34–7.40 (m, 2H), 7.81–7.85 (m, 2H), 8.16 (s, 1H), 10.72 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 38.4 (q), 119.9 [2C], 125.1, 129.2 [2C] (je d), 136.8 (s), 146.2 (s), 149.3 (d), 154.9 (s). — MS (EI): m/z (%) = 202 (M^+ , 94), 83 (71), 56 (100). — IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Übereinstimmung mit Lit.⁵¹.

1-Methylimidazol-2-carbanilid (50): Ausbeute: 0.11 g (55%), Schmp. 104–106 °C (Ethanol/Wasser) (Lit.^{58a} 104–106 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3236, 1677, 1543 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.00 (s, 3H), 7.06–7.11 (m, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.31–7.36 (m, 2H), 7.44 (s, 1H), 7.79–7.84 (m, 2H), 10.29 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 35.2 (q), 120.1 [2C], 123.6, 126.9, 127.1, 128.5 [2C], 138.4, 138.6, 157.3 (je s). — IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Übereinstimmung mit Lit.^{58b}.

Umsetzung der Aminotriazolium-Salze 42 und 44c,f mit Phenylisocyanat. — Allgemeine Vorschrift: Zur Suspension von 1 mmol des betreffenden Salzes **42** bzw. **44** in 20 ml Dichlormethan tropft man 0.15 g (1.5 mmol) Triethylamin und versetzt die entstandene klare Lösung langsam mit 0.24 g (2 mmol) Phenylisocyanat. Darauf wird der Ansatz 1 h bei 20 °C gerührt und ungeachtet eines Niederschlags i. Vak. eingengt. Zum Rückstand gibt man 0.14 g Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser und saugt ab.

1-Methyl-N,5-bis(phenylcarbamoyl)-1H-1,2,4-triazolium-4-aminid (51a): Ausbeute: 0.32 g (95%), Schmp. 182–184 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3341, 2800 (br), 1685, 1634 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.30 (s, 3H), 6.81–6.86 (m, 1H), 7.18–7.24 (m, 3H), 7.40–7.44 (m, 2H), 7.51–7.60 (m, 2H), 7.77–7.81 (m, 2H), 8.85 (s, 1H), 9.61 (s, 1H), 13.25 (br s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 39.5 (q), 117.9 [2C], 120.1, 120.6 [2C], 125.3, 128.3 [2C], 129.1 [2C] (je d), 135.1 (schwach), 136.8 (je s), 141.9 (d), 143.3, 150.9, 160.6 (je s).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$	Ber.	C 60.71	H 4.79	N 24.99
(336.4)	Gef.	C 60.84	H 4.88	N 25.14

1,3-Dimethyl-N,5-bis(phenylcarbamoyl)-1H-1,2,4-triazolium-4-aminid (51b): Ausbeute: 0.17 g (49%), Schmp. 193–194 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450–2900 (br, mehrere Banden), 1697, 1645 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.42 (s, 3H), 4.28 (s, 3H), 6.77–6.85 (m, 1H), 7.11–7.23 (m, 3H), 7.35–7.45 (m, 2H), 7.52–7.61 (m, 2H),

7.69–7.77 (m, 2H), 8.97 (s, 1H), 13.15 (br s, 1H). — ^{13}C -NMR $[\text{D}_6]\text{DMSO}$: δ = 10.2, 40.2 (je q), 117.6 [2C], 119.9 [2C], 120.0, 125.3, 128.3 [2C], 129.3 [2C] (je d), 136.8 (schwach), 138.0, 142.0, 150.4, 153.3, 161.8 (je s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2$	Ber.	C 61.70	H 5.18	N 23.99
(350.4)	Gef.	C 61.68	H 5.18	N 24.02

4-Methyl-N,5-bis(phenylcarbamoyl)-4H-1,2,4-triazolium-1-aminid (51c): Ausbeute: 0.29 g (82%), Schmp. 142–144 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3394, 3050 (br), 1686, 1621 cm^{-1} . — ^1H -NMR $[\text{D}_6]\text{DMSO}$: δ = 3.44 (s, *ca.* 2H), 4.06 (s, 3H), 6.78–6.84 (m, 1H), 7.15–7.20 (m, 3H), 7.34–7.41 (m, 2H), 7.54–7.57 (m, 2H), 7.67–7.71 (m, 2H), 8.92 (s, 1H), 9.03 (s, 1H), 12.89 (br s, 1H). — ^{13}C -NMR $[\text{D}_6]\text{DMSO}$: δ = 35.7 (q), 117.6 [2C], 119.7 [2C], 120.0, 125.2, 128.3 [2C], 129.2 [2C] (je d), 134.6 (schwach), 136.8, 142.0 (je s), 142.3 (d), 150.9, 161.7 (je s).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber.	C 57.62	H 5.12	N 23.72
(354.4)	Gef.	C 57.47	H 5.13	N 23.71

Umsetzung des Aminids 5e mit Phenylisocyanat: Die Lösung von 0.21 g (1 mmol) **5e** und 0.12 g (1 mmol) Phenylisocyanat in 20 ml Dichlormethan wird 30 min bei 20 °C gerührt. Nach Einengen erhält man 0.18 g (54%) **51a**; Daten in Übereinstimmung mit Angaben auf S. 96.

Umsetzung des Triazoliumsalzes 39 mit Phenylisocyanat: Zur Suspension von 0.30 g (1 mmol) **39** in 20 ml Dichlormethan tropft man bei 20 °C unter Rühren nacheinander 0.10 g (1 mmol) Triethylamin und 0.12 g (1 mmol) Phenylisocyanat und engt nach 30 min ungeachtet des Niederschlags ein. Den Rückstand behandelt man mit 0.10 g Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser und saugt ab. Nach Trocknen erhält man 0.31 g (92%) **51a**; Daten in Übereinstimmung mit Angaben auf S. 96.

1-(3-Methyl-4H-1,2,4-triazol-4-yl)-3-phenylharnstoff (46c): Man erhitzt in Anlehnung an Lit.^{27b} 0.25 g (2 mmol) des Triazols **43a** mit 0.25 g (2.2 mmol) Phenylisocyanat in 30 ml trockenem Benzol 6 h zum Rückfluss, engt i. Vak. ein und kristallisiert um.

Ausbeute: 0.28 g (65%), Schmp. 246–248 °C (Wasser). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3269, 3089, 1676 cm^{-1} . — ^1H -NMR $[\text{D}_6]\text{DMSO}$: δ = 2.25 (s, 3H), 6.99–7.04 (m, 1H), 7.26–7.32 (m, 2H), 7.45–7.47 (m, 2H), 8.54 (s, 1H), 9.52 (s, 1H), 9.68 (s, 1H). — ^{13}C -NMR

([D₆]DMSO): δ = 8.8 (q), 118.9 [2C], 122.6, 128.7 [2C] (je d), 138.8 (s), 144.8 (d), 151.3, 153.5 (je s).

C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 55.35	H 5.07	N 32.28

1-(3,5-Dimethyl-4H-1,2,4-triazol-4-yl)-3-phenylharnstoff (46b): Man erhitzt 0.25 g (2 mmol) 3,5-Dimethyl-4H-1,2,4-triazol-4-amin mit 0.25 g (2.2 mmol) Phenylisocyanat in 30 ml trockenem Benzol 6 h zum Rückfluss, engt i. Vak. ein und kristallisiert um.

Ausbeute: 0.20 g (40%), Schmp. 197–198 °C (Ethylacetat) (Lit.⁵⁶ 205–207 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3540, 3250–2800 (br), 1700 cm⁻¹. — ¹H-NMR [D₆]DMSO: δ = 2.23 (s, 6h), 3.44 (s, *ca.* 2H), 6.97–7.07 (m, 1H), 7.24–7.35 (m, 2H), 7.44–7.53 (m, 2H), 9.60 (s, 1H), 9.62 (s, 1H). — ¹³C-NMR [D₆]DMSO: δ = 9.5 [2C] (q), 118.8 [2C], 122.6, 128.8 [2C] (je d), 138.9, 151.3 [2C], 153.2 (je s).

1-Methyl-N-(phenylcarbamoyl)-1H-1,2,4-triazolium-4-aminid (5e): Eine Suspension von 0.40 g (2 mmol) des Harnstoffs **46a** in 2 ml (*ca.* 20 mmol) Dimethylsulfat wird unter gelegentlichem Umschwenken bei 20 °C stehengelassen. Nach 24 h gibt man zur klaren Lösung nacheinander 10 ml Diethylether und 1.00 g Natriumcarbonat in 20 ml Wasser, rührt den Ansatz intensiv 0.5 h und saugt den Niederschlag ab.

Ausbeute: 0.31 g (71%), Schmp. 184–185 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1624 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.98 (s, 3H), 6.69–6.74 (m, 1H), 7.07–7.14 (m, 2H), 7.52–7.56 (m, 2H), 8.11 (s, 1H), 8.95 (s, 1H), 10.19 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 38.2 (q), 117.0 [2C], 118.8, 128.1 [2C], 139.5 (je d), 142.7 (s), 142.9 (d), 162.0 (s).

C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	Ber.	C 55.29	H 5.10	N 32.24
(217.2)	Gef.	C 54.93	H 5.12	N 32.12

1,3,5-Trimethyl-N-(phenylcarbamoyl)-1H-1,2,4-triazolium-4-aminid (5h): Man lässt eine Mischung von 0.25 g (1 mmol) des Harnstoffs **46b** und 1 ml (*ca.* 10 mmol) Dimethylsulfat 24 h bei 20 °C stehen. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether extrahiert man mit Wasser (3 x 10 ml), macht mit festem Kaliumcarbonat alkalisch und bringt i. Vak. zur Trockne. Das Produkt gewinnt man durch Digerieren mit heißem Ethylacetat, das nach Anreiben mit Diethylether kristallisiert.

Ausbeute: 0.13 g (53%), Schmp. 184–186 °C (Chloroform). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3273, 3208, 1629 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.26 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 6.64–

6.73 (m, 1H), 7.03–7.14 (m, 2H), 7.46–7.55 (m, 2H), 8.12 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.8, 9.6, 36.8 (je q), 116.8 [2C], 118.6, 128.1 [2C] (je d), 143.1, 149.2, 151.6, 163.0 (je s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$	Ber.	C 58.76	H 6.16	N 28.55
(245.3)	Gef.	C 58.65	H 6.21	N 28.61

Quaternierung des Triazolylharnstoffs 46c: Eine Suspension von 0.22 g (1 mmol) **46c** in 1 ml (ca. 10 mmol) Dimethylsulfat wird 24 h bei 20 °C stehengelassen. Darauf verdünnt man mit 20 ml Diethylether, dekantiert das Lösungsmittel und erhält ca. 0.50 g einer öligen 1:1-Mischung aus *1,3-Dimethyl-4-(3-phenylureido)-1H-1,2,4-triazolium-methylsulfat (45a)* und *1,5-Dimethyl-4-(3-phenylureido)-1H-1,2,4-triazolium-methylsulfat (45b)*. Eine Trennung gelang nicht.

^1H -NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.47 (s, 1.5H), 2.69 (s, 1.5H), 3.38 (s, 3H), 4.08 (s, 1.5H), 4.09 (s, 1.5H), 7.04–7.11 (m, 1H), 7.28–7.37 (m, 2H), 7.45–7.51 (m, 2H), 9.34 (s, 0.5H), 9.90 (s, 0.5H), 9.91 (s, 0.5H), 10.20 (s, 0.5H), 10.54 (s, 0.5H), 10.55 (s, 0.5H).

1,4-Dimethyl-5-(phenylcarbamoyl)-1H-1,2,4-triazolium-iodid: Zur Suspension von 0.45 g (2 mmol) 1,4-Dimethyl-1H-1,2,4-triazolium-iodid in 2 ml Phenylisocyanat tropft man 0.05 g (0.5 mmol) Triethylamin und lässt den Ansatz 30 min bei 20 °C stehen ^{*)}. Darauf behandelt man mit 20 ml Wasser, filtriert und wäscht das Filtrat mit 10 ml Diethylether. Man engt die wässrige Phase i.Vak. ein und erhält ein Öl, das im Kühlschrank erstarrt. Umkristallisieren aus Wasser und nachfolgend aus Ethanol liefert das Produkt.

Ausbeute: 0.14 g (20%), Schmp. 152–153 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (br), 1686 cm^{-1} . — ^1H -NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.02 (s, 3H), 4.22 (s, 3H), 7.27–7.32 (m, 1H), 7.46–7.52 (m, 2H), 7.69–7.73 (m, 2H), 9.34 (s, 1H), 11.51 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ([D₆]DMSO): δ = 34.7, 39.5 (je q), 120.6 [2C], 126.1, 129.2 [2C] (je d), 136.5, 144.2 (je s), 145.4 (d), 149.0 (s).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}]\text{I}$	Ber.	C 38.39	H 3.81	N 16.28
(344.2)	Gef.	C 38.32	H 3.81	N 16.05

^{*)} Die Suspension von 0.23 g (1 mmol) 1,4-Dimethyl-1H-1,2,4-triazolium-iodid in 20 ml Dichlormethan, versetzt mit 0.10 g (1 mmol) Triethylamin und 0.12 g (1 mmol) Phenylisocyanat, zeigte nach 1-, 8- und 24stdg. Erhitzen zum Rückfluss keine Veränderung.

6.5. Verbindungsverzeichnis zum Experimentellen Teil

Verb.	Seite	Verb.	Seite	Verb.	Seite
1a	76	13a	68	28a	87
1b	76	13b	68, 70	28b	87
1c	75, 76, 86	13c	68, 83	29a	71, 74
1d	75, 77, 86	14a	68, 70	29b	72
1e	75, 77	14b	68, 69, 70	29c	72
1f	75, 77	14b'	71	29d	72
1g	75, 77	14c	68, 69, 70	29e	72
1h	75, 78, 84	14d	70, 71	29f	72
2a	75, 78, 86	15a	68, 69, 70	29g	73
2b	75, 78, 83, 86	15b	68, 69, 70, 83	30a	75
2b'	75, 79, 86	15c	68, 70, 83	30b	71, 73
2c	75, 79, 83	16b	70	30c	73
2d	75, 79	17a	70	30d	73
2d'	75, 79	17b	70	30e	74
2e	75, 80	18a	76	30f	75
2f	75, 80, 84	18b	61, 62, 63, 67, 68, 71	30g	74
3a	75, 80	18c	62, 63, 67, 68	33a	87
3b	75, 80	19a	68	33b	88
3c	75, 81	19b	61, 64, 67, 68	37a	92, 95
3d	75, 81	19c	64, 67, 68	37b	92
3e	75, 81	20a	62, 71, 74, 75	37c	93, 95
3f	75, 82	20b	63, 71, 75	37d	93
3g	75, 82	20c	67, 71, 75	37e	93
3h	75, 82, 84	20d	63, 67, 71	37f	94, 95
3i	75, 82, 84	20e	62, 67, 71	39	95, 97
3j	75, 83	20f	63, 67, 71	40	95
4	92	20g	67, 71	41	91
5a	86, 92	21a	66, 74,	42	91, 96
5b	92	21b	66, 71	43a	88, 97
5c	86, 90, 92	21c	67, 71	43b	88
5d	90, 92	21d	66, 67, 71	43c	88
5e	97, 98	21e	66, 67, 71, 74	44a	88
5f	90, 91	21f	66, 67	44b	88
5g	90, 91	21g	67, 68, 71	44c	88, 89, 90, 96
5h	98	22b	61	44d	88, 89, 90
6a	94	23a	62, 63	44e	89
6b	94	23b	62, 63	44f	89, 90, 96
7b	83, 84	24a	64, 65	45	90
9a	83, 94	24b	64, 65	45a	99
9b	83, 84	24c	64, 65	45b	99
10a	75	25a	65	46a	98
10b	75	25b	65	46b	98
10c	75	25c	65	46c	97, 99
10e	84, 85	26a	71	47b	94
11a	75	26b	86	48	91
11b	75, 83	26c	86	49	91, 92
11c	75, 83	27a	71	50	95, 96
11i	84, 85	27b	86	51a	96, 97
12c	84, 85	27c	86	51b	96
12d	84, 85	27c'	87	51c	97

7. Literaturverzeichnis

1. W. D. Ollis, S. P. Stanforth und C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **41**, 2239 (1985).
2. Zur Bildung systematischer Namen siehe: Revised Nomenclature for Radicals, Ions, Radical Ions and Related Species (IUPAC Recommendations 1993), *Pure Appl. Chem.* **65**, 1357 (1993).
3. a) W. D. Ollis und C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19**, 1 (1976); b) C. A. Ramsden, in: *Comprehensive Organic Chemistry* (Hrsg. D. H. R. Barton und W. D. Ollis), Vol. 4 (Hrsg. P. G. Sammes), S. 1171, Pergamon Press, Oxford 1979; c) C. G. Newton und C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **38**, 2965 (1982).
4. a) H.-J. Timpe, *Z. Chem.* **12**, 250 (1972); b) H.-J. Timpe, *Adv. Heterocycl. Chem.* **17**, 213 (1974).
5. Y. Tamura und M. Ikeda, *Adv. Heterocycl. Chem.* **29**, 71 (1981).
6. L. L. Rodina, A. Kolberg und B. Schulze, *Heterocycles* **49**, 587 (1998).
7. S. Araki, H. Hattori, K. Ogawa, M. Kuzuya, T. Inoue, H. Yamamura und M. Kawai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 2476, und dort zit. Lit.
8. J. Jazwinski, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* **48**, 35 (2000), und dort zit. Lit.
9. a) V. Kral, Z. Arnold, V.V. Semenov, A. Shevelev und A. A. Fainzil'berg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1983**, 955; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **32**, 865 (1983); b) V. Kral, V. V. Semenov, M. I. Kanishchev, Z. Arnold, A. Shevelev und A. A. Fainzil'berg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **53**, 1519 (1988); c) D. Moderhack und A. Lembcke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 1157 (s. auch S. 2009); d) A. Lembcke, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985; e) D. Moderhack, D.-O. Bode, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1992**, 1483; f) D.-O. Bode, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1991; g) V. V. Semenov, S. A. Shevelev und L. G. Mel'nikova, *Mendeleev Commun.* **1993**, 58.
10. a) J. Plenkiewicz, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 399; b) J. Plenkiewicz und A. Roszkiewicz, *Pol. J. Chem.* **67**, 1767 (1993); c) O. A. Lukyanov und N. I. Shlykova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 181; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **33**, 161 (1984); d) O. A. Lukyanov, N. I. Shlykova und Yu. A. Strelenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**, 1619; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **38**, 1484 (1989), und dort zitierte Arbeiten; e) A. J.

- Liepa, D. A. Jones, T. D. McCarthy und R. H. Nearn, *Aust. J. Chem.* **53**, 619 (2000).
11. Erst durch Ringtransformation eines **II**-analogen Triazenids, dem unbekannten Isomer von Verbindung **17** in Lit.⁷, kann eventuell **VI** entstehen, und zwar gemäß der Bildung des entsprechenden *N*-Oxids aus dem von **II** abgeleiteten Nitrosoaminid^{3a,b}.
 12. a) V. A. Ostrovskii und A. O. Koren, *Heterocycles* **53**, 1421 (2000); b) A. B. Zhivich, G. I. Koldobskii und V. A. Ostrovskii, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1990**, 1587; *Chem. Heterocycl. Compd. (USSR)* **26**, 1319 (1990); c) S. V. Voitekhovich, P. N. Gaponik und O. A. Ivashkevich, *Usp. Khim.* **71**, 819 (2002); *Russ. Chem. Rev.* **71**, 721 (2002).
 13. Der Zugang zum 1,2-Muster gelang bisher nur im Rahmen einer Bicyclusynthese, deren Prinzip (oxidative N–N-Knüpfung zur Konstruktion des Tetrazolteilrings) auf die Herstellung von **VII** bzw. **VIII** jedoch nicht anwendbar erscheint: A. Messmer und A. Gelléri, *Angew. Chem.* **77**, 171 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 154 (1965).
 14. M. Stumpf und H. Balli, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 1049.
 15. H. G. O. Becker, N. Sauder und H.-J. Timpe, *J. Prakt. Chem.* **311**, 897 (1969).
 16. a) H. G. O. Becker, D. Beyer und H.-J. Timpe, *Z. Chem.* **10**, 264 (1970); b) H.-J. Timpe und H. G. O. Becker, *J. Prakt. Chem.* **314**, 325 (1972); c) R. A. Abramovitch, T. D. Bailey, T. Takaya und V. Uma, *J. Org. Chem.* **39**, 340 (1974); d) W. Abraham, A. Glanzel, M. Buchallik und U.-W. Grummt, *Z. Chem.* **30**, 405 (1990); e) C. R. Arnold, T. Melvin, W. M. Nelson und G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **57**, 3316 (1992).
 17. H. Xue J., S.W. Arritt, B. Twamley und M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **43**, 7971 (2004).
 18. a) R. N. Butler, Tetrazoles, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg. A. R. Katritzky, C. W. Rees), Vol. 5, S. 791, Pergamon, Oxford 1984 – und dort zitierte ältere Übersichten; b) R. N. Butler, Tetrazoles, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Hrsg. A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Vol. 4, S. 621, Pergamon, Oxford 1996.
 19. D. Moderhack und A. Lembcke, *Chem.-Ztg.* **108**, 188 (1984).
 20. R. J. Spear, *Aust. J. Chem.* **37**, 2453 (1984). – Hier mit Dimethylsulfat in Anlehnung an Lit.²¹.

21. R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, *Chem. Ber.* **94**, 2503 (1961).
22. R. Raap, *Can. J. Chem.* **47**, 3677 (1969).
23. I. Hagedorn und H.-D. Winkelmann, *Chem. Ber.* **99**, 850 (1966).
24. P. N. Gaponik und V. P. Karavai, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1983**, 841; *Chem. Heterocycl. Compd. (USSR)* **9**, 681 (1983).
25. K. Sakai und J.-P. Anselme, *Org. Prep. Proced. Int.* **7**, 61 (1975).
26. R. Stollé, *J. Prakt. Chem.* **138**, 1 (1933).
27. a) H. G. O. Becker und H.-J. Timpe, *J. Prakt. Chem.* **312**, 1112 (1970); b) H. G. O. Becker, K. Heimbürger und H.-J. Timpe *J. Prakt. Chem.* **313**, 795 (1971).
28. N. A. Rodios, *J. Heterocycl. Chem.* **21**, 1169 (1984).
29. P. Bouchet, C. Coquelet und J. Elguero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 449.
30. D. Moderhack und M. Noreiks, *Heterocycles* **63**, 2605 (2004).
31. Zur Deprotonierung als Nebenreaktion während des Anionenaustauschs siehe auch: a) S. 23, ferner Lit.^{9d} (dort S. 15); b) D. T. Decker, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1996 (dort S. 12).
32. a) Y. Tamura, H. Hayashi, J. Minamikawa und M. Ikeda, *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 781 (1974); b) Tamura, H. Hayashi und M. Ikeda, *Chem. Pharm. Bull.* **24**, 2568 (1976).
33. A. Hetzheim, O. Peters und H. Beyer, *Chem. Ber.* **100**, 3418 (1967).
34. R. Krischke, R. Grashey und R. Huisgen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 498.
35. F. D. King, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 3381
36. a) M. A. de las Heras, A. Molina, J. J. Vaquero, J. L. Garcia Navio und J. Alvarez-Builla, *J. Org. Chem.* **58**, 5862 (1993); b) J. Valenciano, E. Sánchez-Pavón, A. M. Cuadro, J. J. Vaquero und J. Alvarez-Builla, *J. Org. Chem.* **66**, 8528 (2001).
37. a) C. A. Henrick, E. Ritchie und W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **20**, 2441 (1967); b) A. R. Katritzky und D. Moderhack, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 909.
38. D. M. Zimmerman und R. A. Olofson, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3453, und dort zit. Lit.
39. D. Moderhack, unveröffentlichte Ergebnisse (*ab initio*-Berechnungen s. Lit.³⁰).

40. a) P. Zálupský und A. Martvoň, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **49**, 1713 (1984); b) P. Zálupský, M. Bírošová und L. Fišera, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **49**, 2916 (1984), und dort zit. Lit.
41. a) H. G. O. Becker, D. Nagel und H.-J. Timpe, *J. Prakt. Chem.* **315**, 97 (1973); b) H.-J. Timpe, H. G. O. Becker und R. Radeaglia, *J. Prakt. Chem.* **319**, 945 (1977); c) Y. Matsuda, Y. Chiyomaru, K. Furuno und T. Nishiyori, *Heterocycles* **41**, 2777 (1995).
42. H.-J. Timpe und H. G. O. Becker, *Chimia* **26**, 473 (1972).
43. a) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3253 (1958); b) E. M. Kosower und B. G. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 856 (1959).
44. a) C. Reichardt, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 29 (1965); b) C. Reichardt und K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 1 (1968).
45. H.-J. Timpe, *J. Prakt. Chem.* **315**, 775 (1973).
46. D. M. Forkey und W. R. Carpenter, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 433 (1969).
47. A. Albert und E. P. Serjeant, *The Determination of Ionization Constants*, Chapman and Hall Ltd, London 1971.
48. B. Pirotte, P. de Tullio, B. Masereel, M. Schynts, J. Delarge, L. Dupont und L. Thunus, *Can. J. Chem.* **71**, 1857 (1993).
49. R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963).
50. Siehe z.B. : J. Reiter, L. Pongo und P. Dvortsak, *J. Heterocycl. Chem.* **24**, 127 (1987); A. Dzygiel, B. Rzeszotarska, E. Masiukiewicz, P. Cmoch und B. Kamiński, *Chem. Pharm. Bull.* **52**, 192 (2004).
51. E. P. Papadopoulos und C. M. Schupbach, *J. Org. Chem.* **44**, 99 (1979).
52. J. de Mendoza, M. L. Castellanos, J.-P. Fayet, M. C. Vertut und J. Elguero, *J. Chem. Res. (M)* **1980**, 514.
53. A. Aykut, Ikizler und Y. Nuri, *J. Heterocycl. Chem.* **35**, 377 (1998).
54. T. Hoppe-Tichy, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1990.
55. J. Liebscher und A. Rumler, *J. Prakt. Chem.* **326**, 311 (1974).
56. M. M. Fawzi und B. Quebedeaux, jr. , U.S. 3,836,350 (17. Sept. 1974) [*Chem. Abstr.* **82**, 12285c (1975)].
57. G. Laus und W. Klötzer, *Synthesis* **1990**, 707.

58. a) F. H. Pinkerton und S. F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.* **9**, 67 (1972); b) E. P. Papadopoulos, *J. Org. Chem.* **42**, 3925 (1977).
59. D. Enders, K. Breuer, J. Runsink und J. H. Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019.
60. H. L. Kohn, Dissertation, Pennsylvania State University, 1971; dort S. 75 f. [*Chem. Abstr.* **78**, 20677q (1973)].
61. Organikum (Autorenteam), 19. Aufl., Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1993.
62. J. Liebscher und H. Hartmann, *Z. Chem.* **14**, 358 (1974).
63. A. Ikizler, N. Demirbas und A. A. Ikizler, *J. Heterocycl. Chem.* **33**, 1765 (1996).
64. H. G. O. Becker, G. Hoffmann, K. M. Gwan und L. Knüpfer, *J. Prakt. Chem.* **330**, 325 (1988).
65. A. J. H. Summers und J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 3974.
66. H. Behringer und H. J. Fischer, *Chem. Ber.* **95**, 2546 (1962).
67. R. Jacquier, M.-L. Roumestant und P. Viallefont, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2630.